Über das 2,3-Thionaphten-4-oxo-5,6-γ-pyrandihydrid und andere Oxythionaphtenderivate

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde
einer Hohen Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Karl Schneider
aus Erbenheim bei Wiesbaden

Marburg 1927

Universitätsverlag von Robert Noske in Borna-Leipzig
1927

Von der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg als Dissertation angenommen am 17. März 1926.

Referent: Privatdozent Dr. F. Krollpfeiffer.
Korreferent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers.

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Mai 1926.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

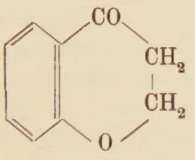
Meinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

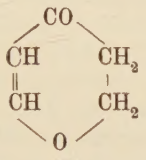
https://archive.org/details/IA41556027_0073

Allgemeiner Teil.

Die umfassenden Arbeiten von Auwers[1]) und seinen Schülern über die Ringbildung sind die Grundlage unserer Kenntnisse über die Chromanone. In neuerer Zeit haben F. Arndt[2]) mit Schülern einerseits, Krollpfeiffer[3]) und Mitarbeiter andererseits systematische Untersuchungen über Thiochromanone durchgeführt. Bei diesen Verbindungen, den Chromanonen und Thiochromanonen, handelt es sich um Vertreter von Verbindungstypen (I), in denen der Ring des 4-Oxo-5,6-γ-pyrandihydrids (II) bzw. des 4-Oxo-5,6-γ-thiopyrandihydrids



I.



II.

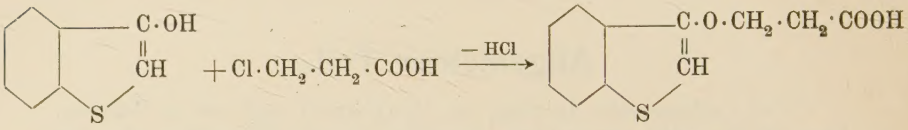
mit einem Benzolkern kondensiert ist. Vertreter von Verbindungen, in denen das Ringgebilde des 4-Oxo-5,6-γ-pyrandihydrids in analoger Weise mit einem heterocyklischen Kern kondensiert ist, waren bisher unbekannt. Derartige Verbindungen besitzen von dem Gesichtspunkt der Beeinflussung der Reaktionsfähigkeit und Ringfestigkeit im Oxo-dihydropyranring durch den angegliederten Heteroring aus Interesse.

Mit Rücksicht auf die große technische Bedeutung, die dem Thionaphten wegen seiner Beziehung zu der Gruppe der Thioindigos zukommt, und der hierdurch bedingten leichten Zugänglichkeit des als

[1]) A. **421**, 1 (1920).
[2]) B. **56**, 1269 (1923), **58**, 1612 (1925).
[3]) B. **56**, 1819 (1923), **58**, 1654 (1925).

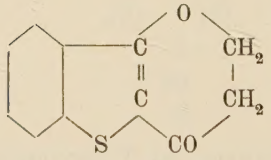
Ausgangsmaterial benutzten 3-Oxythionaphtens versuchte ich den Aufbau eines kondensierten Ringsystems zwischen Thionaphten und 4-Oxo-5, 6-γ-pyrandihydrid.

Zu diesem Zweck gewann man zunächst, wenn auch in wenig befriedigender Ausbeute, durch Einwirkung von β-Chlorpropionsäure auf in konzentrierter Ätzkalilösung gelöstes 3-Oxy-thionaphten die β-(Thionaphtenoxy-3)-propionsäure (III)

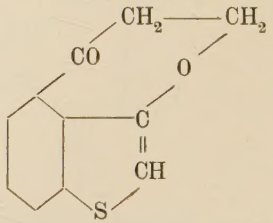


III.

Versuche, unter Wasserabspaltung durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure oder durch Vakuumdestillation über Phosphorpentoxyd Ringschluß der β-(Thionaphtenoxy-3)-propionsäure zu erzielen, blieben erfolglos. Erst nach Behandlung des Säurechlorids mit Aluminiumchlorid entstand eine sodaunlösliche, indifferente Verbindung. Rein formal kamen für dieses Produkt die beiden Symbole IV und V in Betracht.



IV.



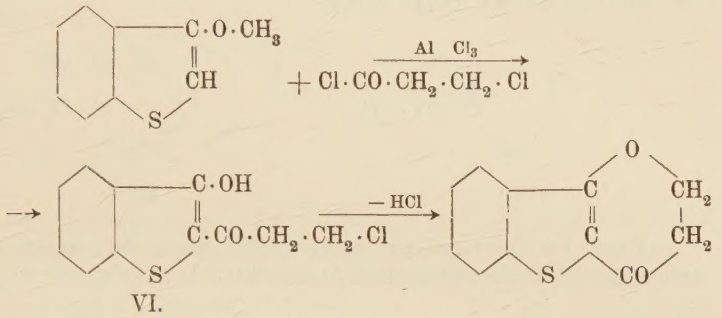
V.

Wenn auch das Symbol V wegen des Siebenringes wenig Wahrscheinlichkeit besaß, so stand doch der exakte Beweis für die Richtigkeit der Formel IV noch aus, zumal das Verhalten gegen Alkali und die Schwierigkeit der Bromierung, sowie die analytische Untersuchung des Einwirkungsproduktes von Semikarbazid zunächst Zweifel aufkommen lassen mußten.

Es war also der Beweis für das Eintreten des Ringschlusses in 2-Stellung des Moleküls der β-(Thionaphtenoxy-3-)propionsäure zu erbringen. Gelang es, analog dem von Auwers und Krollpfeiffer[4])

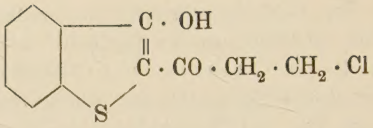
[4]) B. 47, 2585 (1914).

zur Darstellung des 6-Methylchromanons beschrittenen Wege durch Kondensation von β-Chlorpropionylchlorid mit 3-Oxythionaphtenmethyläther das 2-(β-Chlorpropio-)3-oxythionaphten (VI) zu erhalten und dieses durch Behandeln der alkoholischen Lösung mit Sodalösung in das aus der β-(Thionaphtenoxy-3-)propionsäure erhaltene Produkt überzuführen, so war das Vorliegen eines 2,3-Thionaphten-4-oxo-5,6-γ-pyrandihydrids (IV) sichergestellt.



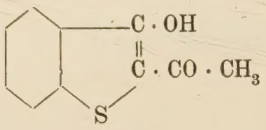
Die bei der Kondensation von 3-Oxy-thionaphtenmethyläther mit β-Chlorpropionylchlorid erhaltene halogenhaltige Verbindung war mit gelber Farbe in Alkali löslich, lieferte aber mit Semikarbazid sonderbarerweise kein Semikarbazon. Aus diesem Grunde stellte man zunächst durch Einwirkung von Propionylchlorid in der gleichen Weise die halogenfreie Propionylverbindung her, deren alkoholische Lösung mit Eisenchlorid ebenso wie die der halogenhaltigen Verbindung olivgrün gefärbt wurde. Das halogenfreie Propionylderivat ergab mit Semikarbazid in der üblichen Weise ein wohlcharakterisiertes Semikarbazon. Hierin lag also sicher ein Propio-oxythionaphten vor. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig ging das mit β-Chlorpropionylchlorid erhaltene Reaktionsprodukt in das gleiche halogenfreie Propio-oxythionaphten über. Hiernach ist also auch bei Anwendung des β-Chlorpropionylchlorids Bildung eines β-Chlorpropio-oxy-thionaphtens erfolgt.

Sprach schon die mit Eisenchlorid auftretende starke olivgrüne Färbung der alkoholischen Lösung des Reaktionsproduktes neben der Gelbfärbung der alkalischen Lösung für das Vorliegen des 2-(β-Chlorpropio-)3-oxythionaphtens (VII), so konnte dieses durch Untersuchung der Einwirkungsprodukte von Acetylchlorid und Benzoylchlorid auf Oxythionaphtenmethyläther in Gegenwart von Aluminiumchlorid sichergestellt werden.

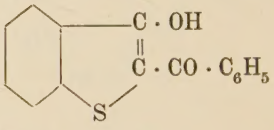


VII.

Hierbei entstanden das 2-Acetyl- bzw. das 2-Benzoyl-3-oxythionaphten (VIII u. IX).

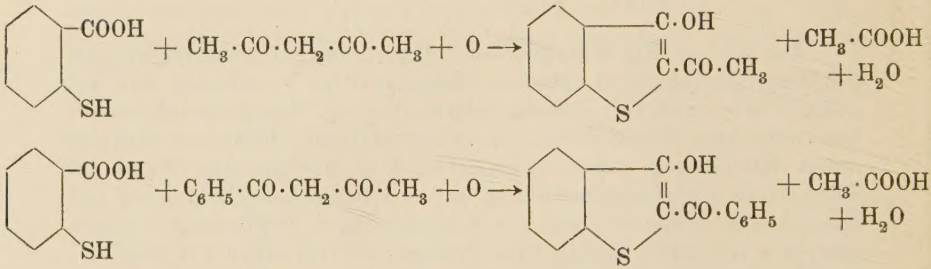


VIII.



IX.

Diese Verbindungen hat schon früher Smiles[5]) durch Kondensation von Thiosalicylsäure mit Acetyl- bzw. Benzoylaceton dargestellt,



durch welche Bildungsweise ihre Konstitution feststeht.

Bei vorsichtigem Behandeln der alkoholischen Lösung des 2-(β-Chlorpropio-)3-oxythionaphtens mit 10%iger wässeriger Sodalösung erhielt man dann das gleiche Produkt wie aus dem Chlorid der β-(Thionaphtenoxy-3-)propionsäure mit Aluminiumchlorid, womit die Konstitution der Verbindung als

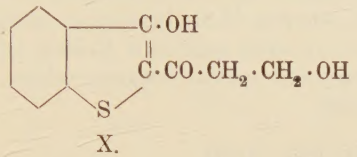
2,3-Thionaphten-4-oxo-5,6-γ-pyrandihydrid

feststeht.

Von den Chromanonen, den 2,3-Benzo-4-oxo-5,6-γ-pyrandihydriden, unterscheidet sich das 2,3-Thionaphten-4-oxo-5,6-γ-pyrandihydrid durch sein Verhalten gegen Alkali.

[5]) Soc. **107**, 1381 (1915), **119**, 1810 (1921), **125**, 876 (1924).

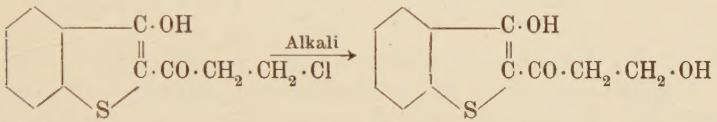
Während z. B. das 6-Methylchromanon[6]) durch kochendes, wässeriges Alkali kaum, durch kochendes alkoholisches Alkali nur sehr langsam zum geringen Teil verändert wird, löst sich das 2, 3-Thionaphten-4-oxo-5, 6-γ-pyrandihydrid beim Erwärmen mit wässerigem Alkali, besonders nach Anspritzen mit etwas Alkohol, sehr schnell unter Gelbfärbung. Beim Ansäuern erhält man dann ein kristallisierbares, gelbes, alkalilösliches Produkt, dem nach den Elementaranalysenwerten die Formel eines 2-(β-Oxypropio-)3-oxythionaphtens (X) zukommt.



X.

Die alkoholische Lösung der Verbindung gibt mit Eisenchlorid die charakteristische olivgrüne Färbung der 3-Oxythionaphten-2-ketone. Die beiden OH-Gruppen konnten durch Einwirkung von Phenylisocyanat nachgewiesen werden.

Das 2-(β-Oxy-propio-)3-oxythionaphten entsteht ebenfalls bei der Behandlung von β-Chlorpropio-(oxythionaphten) mit Alkali.



Versuche, das 2-(β-Oxypropio-)3-oxythionaphten durch Ringschluß unter Wasserabspaltung wieder in das 2, 3-Thionaphten-4-oxo-5, 6-γ-pyrandihydrid zurückzuverwandeln, hatten keinen Erfolg.

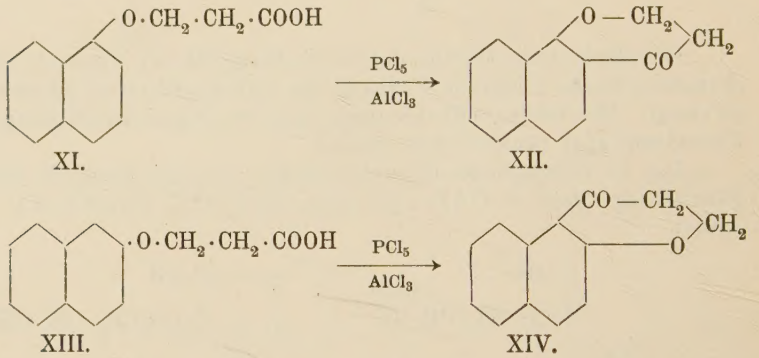
Während also der Ring des 4-Oxo-5, 6-γ-pyrandihydrids in den 2, 3-Benzo-derivaten, den Chromanonen, recht beständig ist, wird er in dem 2, 3-Thionaphten-4-oxo-5, 6-γ-pyrandihydrid leicht gesprengt. Da verschiedentlich das 3-Oxy-thionaphten in seinem Verhalten mit dem α-Naphtol in Parallele gesetzt worden ist[7]), sollte noch das Verhalten des 7, 8-Benzochromanons (XII) gegen Alkali untersucht werden. Die β-(α-Naphtoxy)-propion-

[6]) B. **47**, 2588 (1914).

[7]) Vgl. Meyer-Jacobson, Lehrbuch der org. Chemie Bd. 2 Teil 3 S. 136.

säure (XI) gewann man, wenn auch in sehr schlechter Ausbeute, durch Kuppelung von α-Naphtol mit β-Chlorpropionsäure. Durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid erhielt man daraus aber nicht das 7,8-Benzochromanon (XII), sondern eine indifferente, chlorhaltige Verbindung. Wegen der geringen Ausbeute mußte von einer Konstitutionsaufklärung abgesehen werden.

Vermutlich ist unter der Wirkung des Phosphorpentachlorids Chlorierung im Naphtalinkern eingetreten und beim Ringschluß ein halogeniertes 7,8-Benzochromanon entstanden. Von einem in der der Carbonylgruppe benachbarten Methylengruppe chlorierten 7,8-Benzo-3-chlor-chromanon hätte man beim Kochen mit wässerigem Alkali die Bildung des o-Aceto-α-naphtols erwarten sollen. Dieses scheint aber nicht der Fall zu sein.



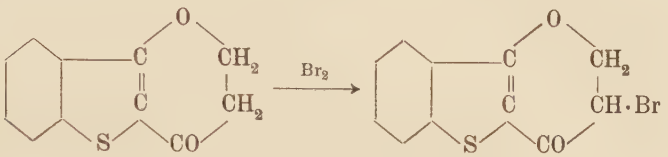
Zwar färbt sich beim Kochen mit wässerigem Alkali die Lösung schwach gelblich, scheidet aber beim Ansäuern nur geringe Spuren voluminöser Flocken aus, die Hauptmenge des chlorhaltigen Produktes bleibt unverändert.

Auch bei Versuchen, die β-(β-Naphtoxy-)propionsäure (XIII) in der gleichen Weise durch Ringschluß in das 5,6-Benzochromanon (XIV) überzuführen, entstand ein halogenhaltiges Produkt.

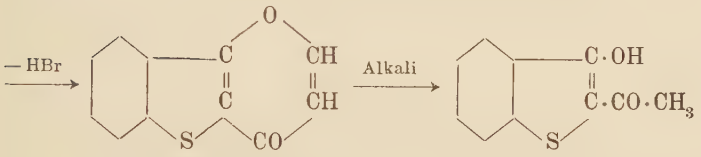
Da nach dem Verhalten des aus der β-(α-Naphtoxy-)propionsäure erhaltenen Produktes gegenüber Alkali das 7,8-Benzochromanon in seiner Beständigkeit gegen Alkali voraussichtlich kein von den einfachen Chromanonen verschiedenes Verhalten zeigen wird, wurde von weiteren Versuchen, die β-(α-Naphtoxy-)propionsäure nach Isolierung der unter Verwendung von Thionylchlorid bereiteten reinen Säurechloride als Zwischenprodukte zum Ring zu schließen, vorläufig Ab-

stand genommen, ebenso wie von Versuchen, den Ringschluß der Säure durch Destillation über Phosphorentoxyd herbeizuführen.

Als weitere Stütze für die Konstitution des 2,3-Thionaphten-4-oxo-5,6-γ-pyrandihydrids sollte seine Überführung in das 2,3-Thionaphten-4-oxo-γ-pyron (XVI) durch Bromierung und nachfolgende Bromwasserstoffabspaltung durch Kochen mit Dimethylanilin versucht werden. Geplant war ferner der völlige Abbau des Monobromderivates (XV) durch Kochen mit wässerigem Alkali zum 2-Acetyl-3-oxythionaphten (XVII).



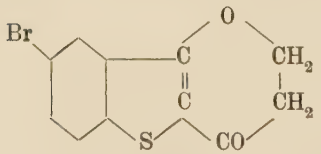
XV.



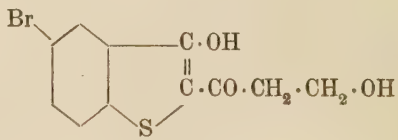
XVI. XVII.

Bei Bromierungsversuchen des in Schwefelkohlenstoff gelösten 2,3-Thionaphten-4-oxo-5,6-γ-pyrandihydrids mit einem Molekül Brom erhielt man sowohl beim Arbeiten in der Kälte als auch bei Anwendung höherer Temperaturen das Ausgangsmaterial unverändert zurück. In der gleichen Weise verliefen diese Versuche bei Zugabe von Eisen oder Jod als Bromüberträger. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das 2,3-Thionaphten-4-oxo-5,6-γ-pyrandihydrid wesentlich von den Chromanonen und Thiochromanonen, bei denen die Bildung der Monobromderivate ohne Schwierigkeit erfolgt. Erst bei Einwirkung von elementarem Brom auf das 2,3-Thionaphten-4-oxo-5,6-γ-pyrandihydrid ohne Anwendung eines Lösungsmittels entstand ein Monobromderivat. Bei Versuchen, durch Kochen mit Dimethylanilin ein Molekül Bromwasserstoff abzuspalten, blieb das Produkt unverändert. Das eingetretene Bromatom muß also im Gegensatz zu dem Brom der 3-Bromchromanone bzw. 3-Bromthiochromanone wesentlich fester gebunden sein. Verändert wird das Monobrom-2,3-thionaphten-4-oxo-5,6-γ-pyrandihydrid beim Erwärmen mit wässerigem Alkali, besonders wenn es zuvor mit wenig Alkohol angespritzt ist. Aber auch unter diesen Bedingungen

wird das Bromatom nicht eliminiert. Die Analyse des aus der gelben alkalischen Lösung beim Ansäuern ausfallenden Produktes lieferte auf ein Monobromderivat des 2-(β-Oxy-propio-)3-oxy-thionaphtens stimmende Werte. Die alkoholische Lösung dieses alkalilöslichen Bromderivates färbte sich ebenfalls auf Zusatz von Eisenchlorid olivgrün, was ja für 3-Oxythionaphten-2-ketone charakteristisch ist. Dem ganzen Verhalten nach wird also der Eintritt des Broms in den Benzolkern erfolgt sein. Dies läßt merkwürdigerweise auf eine sehr geringe Reaktionsfähigkeit der Wasserstoffatome in 5-Stellung des 2, 3-Thionaphten-4-oxo-5, 6-γ-pyrandihydrids schließen. In Übereinstimmung hiermit steht die Beobachtung, daß die Herstellung einer Benzalverbindung des 2, 3-Thionaphten-4-oxo-5, 6-γ-pyrandihydrids unter keinen Umständen gelang. Weitere Versuche zur Konstitutionsaufklärung mit dem Monobromderivat des 2, 3-Thionaphten-4-oxo-5, 6-γ-pyrandihydrids und seines Aufspaltungsproduktes selbst anzustellen, verbot leider die wegen spärlicher Ausbeute schlechte Zugänglichkeit dieses Produktes. Mehr Aussicht auf Erfolg schien der Weg zu versprechen, im Benzolkern bromiertes 2-(β-Oxy-propio-)3-oxythionaphten aufzubauen und mit dem erhaltenen Spaltungsprodukt des Monobrom-2, 3-thionaphten-4-oxo-5, 6-γ-pyrandihydrids zu vergleichen. Von den Wasserstoffatomen des Benzolkerns wird wahrscheinlich das in p-Stellung zum Schwefelatom befindliche bei der Bromierung durch Brom ersetzt. Träfe diese Annahme zu, so käme dem Monobromderivat das durch Formel XVIII dargestellte Symbol und dem Aufspaltungsprodukt mit Alkali die Formel XIX zu.



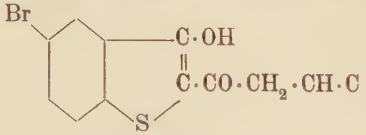
XVIII.



XIX.

Für den Identitätsnachweis könnte man entweder das Produkt XVIII oder XIX benutzen. Zum Aufbau dieser beiden Körper benötigt man das 5-Brom-3-oxy-thionaphten. Da aber die Darstellung der entsprechenden β-(5-Brom-thionaphten-oxy-3)-propionsäure aller Voraussicht nach nur mit sehr schlechter Ausbeute gelingen wird, ist es aussichtsreicher, durch Kondensation des 5-Brom-3-oxy-thionaphtenmethyläthers mit β-Chlorpropionylchlorid in Anwesenheit von Aluminiumchlorid das 2-(β-Chlorpropio-)5-brom-3-oxythionaphten (XX) herzu-

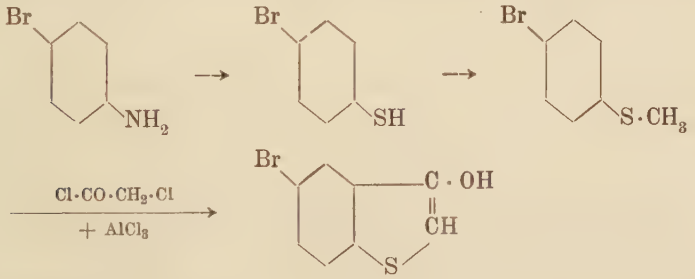
stellen und sodann durch Behandeln mit Alkali in das 2-(β-Oxy-propio-)5-brom-3-oxythionaphten (XIX) überzuführen.



XX.

Das 5-Brom-3-oxy-thionaphten ist durch direkte Bromierung nicht zugänglich. Zwar ist in dem D.R.P. 414260 die Gewinnung im aromatischen Kern halogenierter Oxythionaphtene durch Halogenierung acylierter Oxythionaphtene beschrieben. Beispiele sind aber nur für Benzooxythionaphtene angegeben. Ob das Verfahren auch im Falle des unsubstituierten Oxythionaphtens durchführbar ist, geht mit Sicherheit aus der Patentschrift nicht hervor. Auf Anfrage teilte der Erfinder, Herr Dr. Hoffa von den Höchster Farbwerken, mit, daß die einheitliche Bromierung des unsubstituierten Oxythionaphtens nach seinem Verfahren nicht möglich sei.

Pummerer[8]) hat das 5-Brom-3-oxy-thionaphten in geringen Mengen nach der deutschen Patentschrift 224567 durch Ringschluß der p-Brom-phenyl-thioglykolsäure mit Chlorsulfonsäure erhalten. Beim Arbeiten nach diesem Verfahren wurden zunächst nur sehr geringe Mengen gewonnen, so daß die Herstellung präparativ verwendbarer Mengen aussichtslos erschien, zumal auch schon Pummerer darauf hingewiesen hat, daß man besser direkt auf den entsprechenden Thioindigo ohne Isolierung der Zwischenstufe des Oxythionaphtens hinarbeitet[9]).



[8]) B. **42**, 2278 (1909).

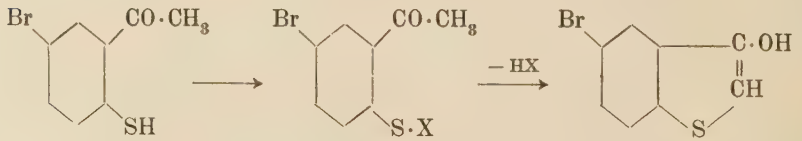
[9]) Erst nach Abschluß der anderen beschriebenen Versuche zur Herstellung des 5-Brom-3-oxy-thionaphtens stellte es sich heraus, daß man bei Gebrauch einwandfreier Chlorsulfonsäure und $^3/_4$ Stunden langem Nachrühren

Man versuchte nun weiter, über den Methyläther des aus p-Bromanilin über den Diazoxanthogenester erhaltenen p-Bromthiophenols in Analogie zu dem von Auwers und Arndt[10]) für die Darstellung des 5-Methyl-3-oxy-thionaphtens beschriebenen Verfahren durch Einwirkung von Chloracetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid das 5-Brom-3-oxy-thionaphten zu gewinnen.

Bei Durchführung der Versuche entstand aber nicht die geringste Spur 5-Brom-3-oxy-thionaphten, das sich durch Oxydation zum entsprechenden Thioindigo sehr leicht hätte nachweisen lassen. Neben unverändertem Ausgangsmaterial erhielt man nur größere Mengen verharzter Produkte. Auch ein unter Benutzung von Acetylchlorid durchgeführter Ansatz lieferte keinen p-Brom-o-aceto-thiophenol-methyläther. Der Eintritt des Broms in den Thiophenolmethyläther hat also dessen Reaktionsfähigkeit für die Friedel-Craftssche Reaktion völlig aufgehoben, was bei dem entsprechenden Sauerstoffderivat, dem p-Brom-anisol nicht der Fall ist.

Von Versuchen, das 5-Brom-3-oxy-thionaphten aus der 5-Brom-2-amido-benzol-1-carbonsäure über die entsprechende Thioglykol-o-carbonsäure durch Alkalischmelze zu gewinnen, wurde deshalb abgesehen, weil hierbei gegebenenfalls auch das Brom eliminiert werden konnte.

Vielmehr versuchte man, vom p-Brom-o-aceto-thiophenol (XXI) aus das Ziel zu erreichen. Dieser bisher unbekannte Körper sollte in Analogie zu der von Krollpfeiffer und Schultze[11]) angegebenen Darstellung des o-Aceto-p-thiokresols durch Spaltung des 3,6-Dibrom-thiochromanons mit Alkali gewonnen werden und durch Halogenierung hieraus weiter das o-Aceto-p-brom-phenylschwefelhalogenid (XXII) entstehen.



XXI. XXII.

Für Arylschwefelchloride hat Zincke[12]) die Reaktionsfähigkeit gegenüber dem Wasserstoffatom des einer Carbonylgruppe be-

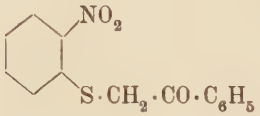
bei 0° das 5-Brom-3-oxy-thionaphten aus der p-Bromphenylthioglykolsäure in der für präparative Zwecke nötigen Menge gewinnen kann.

[10]) B. **42**, 540 (1909).

[11]) B. **58**, 1955 (1923).

[12]) A. **416**, 89 (1918).

nachbarten Kohlenstoffatoms nachgewiesen. So wirkt z. B. das o-Nitro-phenylschwefelchlorid auf Acetophenon unter Bildung von o-Nitro-phenylsulfid-acetophenon (XXIII) ein.



XXIII.

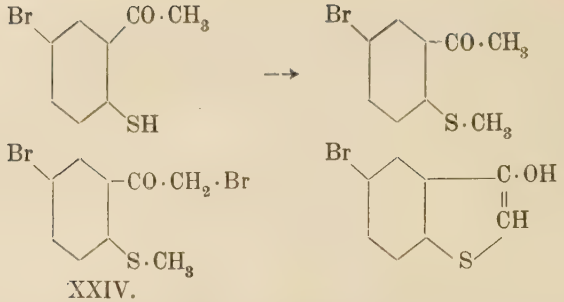
Durch intramolekulares Eintreten der analogen Reaktion müßte das o-Aceto-p-brom-phenylschwefelhalogenid in das 5-Brom-3-oxy-thionaphten übergehen. Um beim Versagen der Reaktion die vergebliche Herstellung des unbekannten p-Brom-o-acetothiophenols zu ersparen, versuchte man zunächst, das bekannte o-Aceto-p-thiokresol durch Halogenierung in das 5-Methyl-3-oxy-thionaphten umzuwandeln. Die Bromierung des o-Aceto-p-thiokresols führte lediglich zu dem entsprechenden Disulfid. Auch bei Anwendung von Chlor unter den Bedingungen, wie sie Lecher[13]) für die Darstellung des Phenylschwefelchlorids angegeben hat, konnte weder das o-Aceto-p-tolyl-schwefelchlorid noch das 5-Methyl-3-oxy-thionaphten erhalten werden.

Wenn nun auch nach den Erfahrungen von Zincke Versuche zur Überführung des p-Brom-o-aceto-thiophenols insofern mehr Aussicht auf Erfolg boten, als ja gerade bei Gegenwart negativer Substituenten die Verhältnisse für die Bildung von Arylschwefelchloriden wegen ihrer größeren Beständigkeit besonders günstig liegen, so wurde doch von der Durchführung dieser Versuche zugunsten der folgenden Arbeitsweise abgesehen.

Konnte man auch durch direkte Umsetzung von p-Brom-thiophenolmethyläther mit Chloracetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid wegen der Reaktionsunfähigkeit des p-Bromthiophenolmethyläthers bei Reaktionen nach Friedel-Crafts nicht direkt das 5-Brom-3-oxy-thionaphten erhalten, so bestand doch immer noch die Möglichkeit, nach Methylierung des aus dem 6-Brom-thiochromanon erhaltenen p-Brom-o-aceto-thiophenols durch Bromierung und nachfolgende Behandlung des p-Brom-o-(α-brom-aceto-)thiophenolmethyläthers (XXIV) mit Aluminiumchlorid zum Ziele zu gelangen.

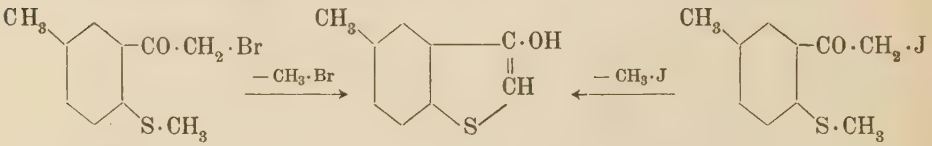
---

[13]) B. **57**, 757 (1924).



XXIV.

Auch hier führte ich zunächst Voruntersuchungen aus, und zwar mit dem durch Kondensation von p-Thiokresolmethyläther und Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid nach v. Auwers und F. Arndt[14]) leicht zugänglichen o-Aceto-p-thiokresolmethyläther. Hierbei zeigte sich nun, daß der schon von Schultze[15]) beschriebene o-(ω-Brom-aceto-)p-thiokresol-methyläther (XXV) selbst ohne Anwendung eines Kondensationsmittels sehr leicht in das 5-Methyl-3-oxy-thionaphten übergeht.



XXV. XXVI.

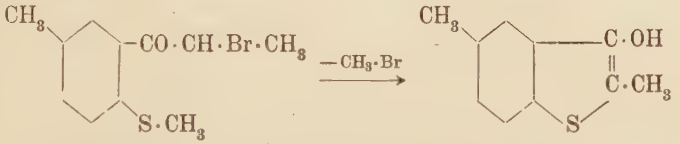
Diese Umwandlung, die sowohl beim Erhitzen über den Schmelzpunkt als auch beim Erhitzen mit Lösungsmitteln wie Eisessig und Toluol, ja sogar bei der Destillation mit Wasserdampf vor sich geht, findet unter Abspaltung von Brommethyl statt. Da Nachweis und Bestimmung des abgespaltenen Brommethyls in Form des beim Einleiten in absolute ätherische Pyridinlösung sich ausscheidenden Methylpyridiniumbromids in quantitativer Beziehung wenig Aussicht auf Erfolg boten, führte man den o-(ω-Brom-aceto-)p-thiokresolmethyläther durch Behandeln seiner Lösung in Aceton mit Jodkalium in das entsprechende Jodderivat (XXVI) über. Bei diesem konnte nun durch Kochen mit destilliertem Wasser in dem Zeiselschen Apparat für die Methoxylbestimmung das bei der Bildung des 5-Methyl-3-oxy-thio-

---

[14]) B. 42, 543 (1909).
[15]) Dissertation Marburg 1924.

naphtens abgespaltene Jodmethyl in der gleichen Weise wie bei der üblichen Methoxylbestimmung ermittelt werden. Durch diese Bestimmung konnte das in Form von Jodmethyl abgespaltene Jod zu ca. 80% des vorhandenen ermittelt werden. Von dem Fehlbetrag fanden sich 13% als Jodwasserstoff in dem zur Kochung benutzten destillierten Wasser. Neben der Abspaltung in Gestalt von Jodmethyl tritt also noch ein Teil des Jods durch Hydrolyse des o-(ω-Jod-aceto-)p-thiokresolmethyläthers als Jodwasserstoff aus.

Auch der o-(α-Brom-propio-)p-thio-kresolmethyläther (XXVII) spaltet bei der Wasserdampfdestillation Brommethyl ab. Bei der Aufarbeitung hinterbleibt zunächst ein dickes Öl, aus dem sich nach teilweisem Erstarren ein gelbes, kristallisiertes Produkt vom Schmelzpunkt 126—127° isolieren läßt. In diesem Körper liegt aber, wie die analytische Untersuchung zeigt, nicht das erwartete 2, 5-Dimethyl-3-oxy-thionaphten (XXVIII) vor. Die geringe Ausbeute gestattete die Konstitutionsaufklärung des erhaltenen Produktes vorläufig nicht.



XXVII. XXVIII.

Schon v. Auwers und Thies[16]) hatten versucht, das 2, 5-Dimethyl-3-oxy-thionaphten durch Ringschluß der α-(p-Thiokresyl-)propionsäure zu gewinnen, erhielten aber bei diesen Versuchen nur Spuren eines gelben, bei 117° schmelzenden Körpers, die sie nicht weiter untersuchen konnten. Leider gelang es nicht, auf die von v. Auwers und Thies beschriebene Weise den bei 117° schmelzenden Körper wieder zu erhalten, und so mußte die Feststellung, ob in diesem Produkt vielleicht die oben beschriebene Verbindung in unreinem Zustande vorlegen hat, unterbleiben.

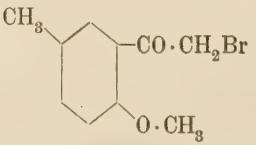
Ein Versuch, das 2, 5-Dimethyl-3-oxy-thionaphten aus p-Thiokresolmethyl-äther und α-Brom-propionylbromid in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu erhalten, verlief ebenfalls erfolglos.

Während also v. Auwers und Arndt[17]) bei ihren Versuchen, Methyläther von Thiophenolen analog den entsprechenden Sauerstoffäthern durch Behandeln mit Aluminiumchlorid oder mit rauchender Jodwasserstoffsäure zu verseifen, stets die unveränderten Ausgangspro-

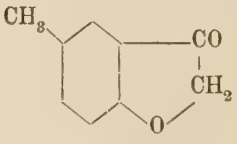
[16]) B. 53, 2285 (1920).
[17]) B. 42, 544 (1909).

dukte zurückerhielten und bis heute auch auf keine Weise die Verseifung von Thiophenoläthern gelungen ist, tritt in den beschriebenen Fällen aus der Thiomethoxygruppe mit größter Leichtigkeit die Methylgruppe als Brom- bzw. Jodmethyl aus. Diese Beobachtung ist durch die außerordentlich große Neigung zur Bildung von Oxythionaphtenderivaten zu erklären. Für diese ist ja auch die Bildung des Oxythionaphtens aus der S-Methyl-thiosalicylsäure[18]) ein Beispiel.

Da zur Bildung des entsprechenden Ringsystems der Sauerstoffreihe, der Cumaranone, wesentlich weniger Neigung besteht, vielmehr Cumaranonderivate durch das Bestreben, ihren Ring aufzusprengen, charakterisiert sind, war es vorauszusehen, daß der o-(ω-Brom-aceto-)p-kresolmethyläther (XXIX) selbst beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unverändert blieb. Sogar bei Anwendung von Aluminiumchlorid konnte kein 5-Methyl-cumaranon (XXX) erhalten werden.

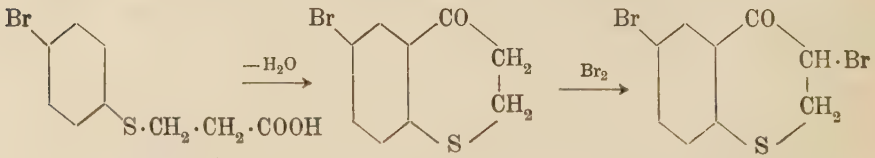


XXIX.



XXX.

Nach Erledigung dieser Vorstudien am o-Aceto-p-thiokresolmethyläther sollte der noch unbekannte o-Aceto-p-brom-thiophenolmethyläther über das entsprechende 3,6-Dibrom-thiochromanon gewonnen werden. Die in der üblichen Weise durch Kuppelung von β-Chlorpropionsäure mit p-Brom-thiophenol erhaltene β-(p-Brom-phenyl-mercapto-)propionsäure (XXXI) lieferte beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure unter Ringschluß das 6-Brom-thiochromanon (XXXII),



XXXI. XXXII. XXXIII.

das durch Bromierung seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff in das 3,6-Dibrom-thiochromanon (XXXIII) überging. Wider Erwarten gelang es aber unter keinen Umständen, aus dem 3,6-Dibrom-

[18]) Friedländer **9**, 500 u. 559.

thiochromanon durch Behandeln mit Alkali oder Äthylat das o-Aceto-p-brom-thiophenol in für präparative Zwecke ausreichender Menge zu erhalten. Bei Verarbeitung von ca. 15 g 3,6-Dibrom-thiochromanon erhielt man zwar neben großen Mengen harziger Schmiere Spuren eines alkalilöslichen Produktes, dessen Lösung in Alkali auf Zusatz von Ferricyankalium einen Niederschlag ausschied, dessen Menge aber selbst für eine Schmelzpunktsbestimmung nicht mehr ausreichte.

Schließlich erhielt man durch das liebenswürdige Entgegenkommen der Höchster Farbwerke einige Gramm 5-Brom-3-oxy-thionaphten, die man für die Weiterverarbeitung zunächst durch Methylierung mit Dimethylsulfat in das 5-Brom-3-methoxy-thionaphten überführte.

Die Kondensation von β-Chlorpropionylchlorid mit dem 5-Brom-3-methoxy-thionaphten in Gegenwart von Aluminiumchlorid führte aber leider nicht zu dem erwarteten 2-(β-Chlor-propio-)3-oxy-thionaphten, sondern nur zu nichtcharakterisierten rotbraunen Massen, aus denen auch durch direkte Behandlung mit Alkali und Ausfällen der filtrierten Lösung mit Säure kein wohldefiniertes Produkt erhalten werden konnte.

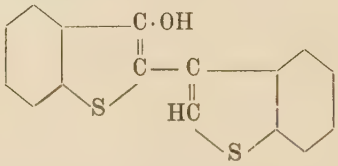
Nachdem so auch der am aussichtsreichsten erscheinende Weg für den Konstitutionsbeweis des Bromierungsproduktes des 2,3-Thionaphten-4-oxo-5,6-γ-pyrandihydrids nicht erfolgreich gangbar war, brach man diese Bemühungen ab, da weitere Versuche, wie z. B. durch oxydativen Abbau des 2,3-Thionaphten-4-oxo-5,6-γ-pyrandihydrids zum Ziele zu gelangen, ebenfalls sehr wenig Aussicht auf Erfolg boten.

Bromierungsversuche mit dem aus 5-Methyl-3-oxy-thionaphten erhaltenen Homologen des 2,3-Thionaphten-4-oxo-5,6-γ-pyrandihydrids konnten leider wegen der geringen Ausbeute bei der Darstellung dieser Verbindung nicht durchgeführt werden, zumal das 5-Methyl-3-oxy-thionaphten nicht in den Mengen zugänglich ist wie das in der Technik erhältliche unsubstituierte Oxythionaphten. Braucht man doch schon ca. 80 g Oxythionaphten, um schließlich 5 g 2,3-Thionaphten-4-oxo-5,6-γ-pyrandihydrid zu erhalten.

Diese Bromierungsversuche hätten Interesse gehabt, weil durch sie, falls sich die Einführung von Brom als unmöglich erwiesen hätte, die Annahme gestützt war, daß bei der Bromierung des 2,3-Thionaphten-4-oxo-5,6-γ-pyrandihydrids das Brom in p-Stellung zum Schwefel eintritt, welche Stelle beim Methylhomologen ja durch die Methylgruppe besetzt ist.

Gelegentlich einiger Bromierungsversuche am Oxythionaphten beobachtete man bei Anwendung von $^1/_3$ Mol Brom auf 1 Mol Oxy-thio-

naphten die Bildung eines gelben, wohlcharakterisierten Produktes, das sich bei näherer Untersuchung als halogenfrei erwies. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab das Vorliegen eines Kondensationsproduktes aus 3 Molekülen Oxy-thionaphten. Daß das Oxythionaphten sehr zur Bildung von Kondensationsprodukten neigt, hat schon F. Thorn[19]) beobachtet. Unter dem Einfluß von Chlorwasserstoff erhielt er aus Oxythionaphten das dimolekulare 3-Oxy-2,3'-dithionaphten (XXXIV).

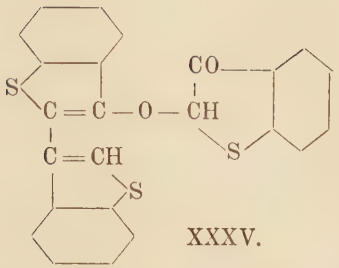


XXXIV.

Bei der Bromierung des Oxythionaphtens mit $^1/_3$ Mol Brom konnte in erster Phase in normaler Reaktion $^1/_3$ Mol 2-Brom-3-oxy-thionaphten gebildet werden, der dabei entstehende Bromwasserstoff auf die restlichen $^2/_3$ Mol Oxythionaphten kondensierend wirken unter Bildung von $^1/_3$ Mol 3-Oxy-2,3'-dithionaphten und schließlich durch Umsetzung dieser beiden Reaktionsprodukte der erwähnte gelbe, trimolekulare Körper entstehen. Als man dann zur Stützung dieser Annahme das 2-Brom-3-oxy-thionaphten auf das 3-Oxy-2,3'-dithionaphten einwirken ließ, entstand unter Entweichen von Bromwasserstoff tatsächlich auch in diesem Falle das gelbe, trimolekulare Kondensationsprodukt. Es galt nun weiter zu entscheiden, mit welchem Wasserstoffatom des 3-Oxy-2,3'-dithionaphtens das Brom des 2-Brom-3-oxy-thionaphtens austritt. Da die Wahrscheinlichkeit bestand, daß es sich in diesem Falle um das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe handelte, brachte man das 2-Brom-3-oxy-thionaphten mit dem Methyläther des 3-Oxy-2,3'-dithionaphtens zusammen. Hierbei trat keine Entwicklung von Bromwasserstoff auf, und man konnte den unveränderten Methyläther des 3-Oxy-2,3'-dithionaphtens zurückgewinnen, was also eindeutig für Umsetzung der Hydroxylgruppe des 3-Oxy-2,3'-dithionaphtens mit dem Brom des 2-Brom-3-oxy-thionaphtens spricht. Andernfalls hätten ja auch der Methyläther und 2-Brom-3-oxy-thionaphten miteinander reagieren müssen.

Nach allem kann man also dem Reaktionsprodukt aus Oxythionaphten und einem Drittel Mol Brom die Konstitutionsformel XXXV zuschreiben, womit auch der analytische Befund übereinstimmt.

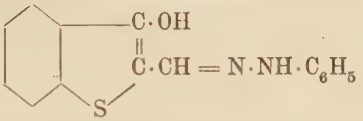
[19]) Dissertation Marburg 1924.



XXXV.

Das Produkt ist unlöslich in wässerigem Alkali, geht aber beim Anspritzen mit Alkohol bei Gegenwart von wässerigem Alkali in Lösung. Aus der alkoholisch-alkalischen Lösung fällen Säuren das Ausgangsmaterial nicht wieder aus. Von der näheren Untersuchung der hierbei erhaltenen Verbindung sah man ab, da sie sich nicht durch Umkristallisieren reinigen ließ.

Bei seinen Studien über Oxythionaphtenaldehyde als Abbauprodukte von 3,3-Dibrom-thiochromanonen hatte Schultze[20]) auf das Verhalten der alkalischen Lösungen der Phenylhydrazone dieser Aldehyde hingewiesen. Während die alkalischen Lösungen der Phenylhydrazone von 3-Oxy-2-benzoyl (bzw. -2-acetyl)-thionaphten nach dem Auflösen in wässerigem Alkali sehr bald die roten Natriumsalze[21]) dieser Verbindungen ausscheiden, fällt nach meinen Versuchen aus der alkalischen Lösung des Phenylhydrazons des 3-Oxy-thionaphten-2-aldehyds (XXXVI) beim Stehen unter Luftabschluß in einer Wasserstoffatmosphäre nichts aus.



XXXVI.

Bei Luftzutritt überzieht sich aber sogleich die gesamte Lösung mit einer rötlichen Oberflächenhaut, die dem Auftreten der Blumen auf Küpen von Küpenfarbstoffen ähnelt. Leider erhielt man aber beim Durchsaugen von Luft dieses Oxydationsprodukt in so schlechter Ausbeute, daß seine weitere Untersuchung aufgegeben werden mußte. Aus der Tatsache, daß die alkalischen Lösungen der Phenylhydrazone des 3-Oxy-2-benzoyl-(bezw. 2-acetyl-)thionaphtens nicht oxydabel sind, folgt jedenfalls mit Sicherheit, daß das Wasserstoffatom der Aldehyd-

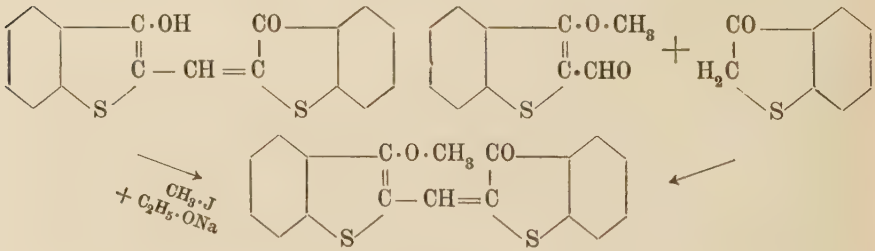
[20]) Dissertation Marburg 1924.
[21]) Smiles, Soc. **119**, 1814 (1921), **125**, 881 (1924).

gruppe für das Zustandekommen der Oxydation notwendig ist; denn im Falle der Phenylhydrazone des 3-Oxy-2-benzoyl-(bzw. 2-acetyl-)thionaphtens ist das fragliche Wasserstoffatom durch die Phenyl- bzw. Methylgruppe ersetzt.

Gelegentlich dieser Untersuchungen am 3-Oxy-thionaphten-2-aldehyd sollte auch dessen Methyläther (XXXVII) dargestellt werden, wobei sich herausstellte, daß die Methylierung mit Dimethylsulfat nicht durchführbar war. Bei Methylierungsversuchen mit Jodmethyl im Bombenrohr erhält man ein orangefarbenes Produkt, dessen hoher Schmelzpunkt für das Vorliegen eines dimolekularen Produktes sprach. Den Methyläther des 3-Oxy-thionaphten-2-aldehyds konnte man schließlich durch Einwirkung von wasserfreier Blausäure und trockenem Chlorwasserstoff auf Oxythionaphtenmethyläther erhalten. Er war dann auch

XXXVII.

tatsächlich von dem mit Jodmethyl erhaltenen Produkt durchaus verschieden. In letzterem Produkt lag der Methyläther des 3-Oxythionaphten-2-aldehyd-thioindogens (XXXVIII) vor, was einerseits durch direkte Methylierung des 3-Oxythionaphten-2-aldehyd-thioindogens mit Jodmethyl im Bombenrohr, andererseits durch

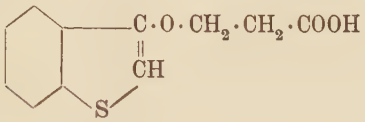


XXXVIII.

Synthese aus dem Methyläther des 3-Oxy-thionaphten-2-aldehyds und Oxy-thionaphten sichergestellt werden konnte.

Experimenteller Teil.

β-(Thionaphten-oxy-3-)propionsäure.

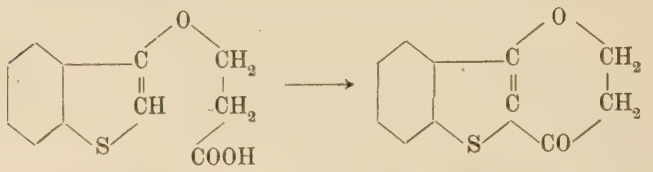


8 g Kaliumhydroxyd werden in ca. 10 ccm Wasser gelöst und mit dieser Lösung 10 g Oxythionaphten übergossen. Unter Kühlung mit Wasser wird sodann die alkalische Oxythionaphtenlösung portionsweise mit einer möglichst konzentrierten wässerigen Lösung von 7 g β-Chlorpropionsäure versetzt. Nach ungefähr 10 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbad wird durch Zusatz von verdünnter Salzsäure die gebildete β-(Thionaphten-oxy-3-)propionsäure gefällt. Die als Öl ausgeschiedene rohe Säure wird sodann mit Äther aufgenommen und der ätherischen Lösung durch Ausschütteln mit wässeriger Sodalösung entzogen, wobei ölige, sodaunlösliche Produkte und unverändertes Oxythionaphten im Äther zurückbleiben. Der Sodaauszug scheidet beim Ansäuern feste β-(Thionaphten-oxy-3-)propionsäure aus. Die reine Säure kristallisiert aus Alkohol in farblosen Prismen und schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 164/165°. Ausbeute an reiner Säure maximal 2,5 g.

Die alkalische Lösung ist gegen Ferricyankalium durchaus beständig. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orangegelb gefärbt.

0,1068 g Subst.: 0,1126 g $BaSO_4$.
$C_{11}H_{10}O_3S$. Ber.: S 14,42%. Gef.: S 14,48%.

Ringschluß der β-(Thionaphten-oxy-3)-propionsäure zum 2,3-Thionaphten-4-oxo-5,6-γ-pyrandihydrid.



Bei einem Versuch in der für die Darstellung der Thiochromanone üblichen Weise des Ringschlusses löste man 3 g β-(Thionaphten-oxy-3)-propionsäure in der vierfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure. Beim Ausfällen mit Wasser wurde jedoch lediglich das Ausgangsmaterial erhalten.

Auch bei der Vakuumdestillation der β-(Thionaphten-oxy-3-)propionsäure über dem gleichen Gewicht Phosphorpentoxyd konnte infolge weitgehender Zersetzung unter Bildung kohliger Massen kein 2,3-Thionaphten-4-oxo-5,6-γ-pyrandihydrid gewonnen werden.

Erfolgreich verliefen dagegen Versuche mit dem entsprechenden Säurechlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Analog der von Arndt und Källner[22]) gegebenen Vorschrift für die Herstellung des Chromanons aus β-Phenoxypropionsäure braucht das Chlorid nicht erst isoliert zu werden.

3 g β-(Thionaphten-oxy-3-)propionsäure werden in 25 ccm thiophenfreiem Benzol gelöst und die Lösung mit 6 g Phosphorpentachlorid versetzt. Sodann wird das Ganze bis zum Nachlassen der Salzsäureentwicklung (ca. 10 Minuten lang) unter Rückfluß und Abschluß der Luftfeuchtigkeit auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen trägt man unter ständiger guter Eiskühlung nach und nach 8 g feingepulvertes Aluminiumchlorid vorsichtig ein, wobei die Chlorwasserstoffentwicklung wieder stärker wird. Nach 2stündigem Stehen wird der Ansatz mit Eis und Salzsäure zersetzt, die benzolische Schicht mit Äther verdünnt und dann mit eiskalter Natronlauge zur Entfernung unveränderter Säure durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium destilliert man den nach Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibenden halbfesten Rückstand in kleinen Portionen unter Benutzung eines Sichelkolbens im Vakuum. Bei 12 mm Druck geht bei ungefähr 205° das 2,3-Thionaphten-4-oxo-5,6-γ-pyrandihydrid über. Das erstarrte Destillat erhält man beim Umkristallisieren aus Alkohol in feinen farblosen Nadelbüscheln vom Schmelzpunkt 144—145°.

---

[22]) B. **57**, 204 (1924).

Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist gelb.
19,89 mg Subst.: 47,03 mg CO_2; 7,17 mg H_2O.
0,1263 g Subst.: 0,1445 g $BaSO_4$.
$C_{11}H_8O_2S$. Ber.: C 64,71%; H 3,92%; S 15,69%;
Gef.: C 64,49%; H 4,03%; S 15,71%.

Einwirkungsprodukt von Semikarbazid.

Farblose Kristalle aus Eisessig. Schmelzpunkt 229—230° unter Zersetzung. Merkwürdigerweise konnten von dem Produkt bei der Analyse keine konstanten Stickstoffwerte erhalten werden. Auch Bestimmungen eines nur mit Alkohol ausgekochten Produktes, das ebenfalls bei 229—230° schmolz, gaben verschiedene Werte. Bei der mikroskopischen Untersuchung machte das Produkt einen durchaus einheitlichen Eindruck.

I. N-Bestimmungen aus Eisessig umkristallisierter Substanz.

1. 0,1221 g Subst.: 15,8 ccm N (739 mm u. 17°). Gef.: N 14,81%.
2. 0,1230 g Subst.: 15,8 ccm N (741 mm u. 15°). Gef.: N 14,85%.
3. 3,921 mg Subst.: 0,443 ccm N (748 mm u. 21°). Gef.: N 12,91%.
4. 3,936 mg Subst.: 0,444 ccm N (755 mm u. 24°). Gef.: N 12,88%.
5. 0,0948 g Subst.: 13,6 ccm N (744 mm u. 6°). Gef.: N 17,1%.
6. 0,2130 g Subst.: 27,3 ccm N (743 mm u. 10°). Gef.: N 15,1%.
7. 0,1583 g Subst.: 20,6 ccm N (700 mm u. 17,5°) Gef.: N 14,08%.
8. 7,315 mg Subst.: 1,03 ccm N (724 mm u. 24°). Gef.: N 15,42%.

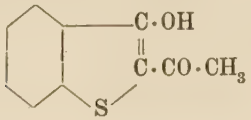
II. N-Bestimmungen nur mit Alkohol ausgekochter Substanz.

9. 0,1573 g Subst.: 20,5 ccm N (705 mm u. 10°). Gef.: N 14,58%.
10. 0,1609 g Subst.: 23,0 ccm N (750 mm u. 13°). Gef.: N 16,84%.

Versuche zur Herstellung einer Benzalverbindung des 2,3-Thionaphten-4-oxo-5,6-γ-pyrandihydrids blieben erfolglos. Einmal wurden die Komponenten, 2,3-Thionaphten-4-oxo-5,6-γ-pyrandihydrid und Benzaldehyd, unter Zusatz eines Tropfens Eisessig-Bromwasserstoff erwärmt, das andere Mal wurden sie in alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas konzentrierter Salzsäure mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. In beiden Fällen erhielt man Ausgangsmaterial unverändert zurück.

Die Löslichkeit des 2,3-Thionaphten-4-oxo-5,6-γ-pyrandihydrids in heißem Alkali konnte evtl. durch eintretende Enolisation bedingt sein. Acetylverbindungen der Enolform konnten aber weder durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat, noch mit Acetylchlorid in Pyridinlösung erhalten werden. Die Löslichkeit beim Erhitzen mit Alkali muß also durch weitergehende Umwandlung bedingt sein.

2-Acetyl-3-oxythionaphten.



5 g Oxythionaphtenmethyläther werden zusammen mit 3 g Acetylchlorid in trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst, worauf man unter guter Eiskühlung 5 g feingepulvertes, frisches Aluminiumchlorid portionsweise zusetzt. Nach ungefähr zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbad ist die Salzsäureentwicklung beendet. Der beim Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs zurückbleibende Kolbeninhalt lieferte nach dem Zersetzen mit Eis und Salzsäure ein beim Stehen über Nacht erstarrendes Produkt. Aus verdünntem Alkohol erhält man das 2-Acetyl-3-oxy-thionaphten in farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die bei 82° schmelzen. Diesen Schmelzpunkt gibt auch Smiles[23]) für das von ihm aus Thiosalicylsäure und Acetylaceton erhaltene Produkt an.

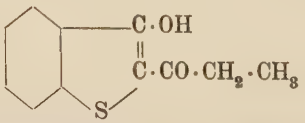
Der Körper läßt sich auch im Vakuum destillieren und dann aus Ligroin umkristallisieren. Eine alkoholische Lösung dieser Verbindung färbt sich bei Zusatz von Ferrichlorid olivgrün.

Dieselbe Reaktion mit dem freien Oxythionaphten lieferte neben einer nur sehr geringen Menge 2-Acetyl-3-oxy-thionaphten als Hauptmenge ein höher molekulares, gelbes Kondensationsprodukt, auf dessen nähere Untersuchung verzichtet wurde.

Das in der üblichen Weise gewonnene Phenylhydrazon des 2-Acetyl-3-oxy-thionaphtens besaß die von Smiles angegebenen Eigenschaften.

Versuche, das 3-Oxy-thionaphten-acetat durch Verbacken mit Aluminiumchlorid nach Fries zum 3-Oxy-2-acetyl-thionaphten zu verschieben, verliefen erfolglos. Ohne positives Ergebnis waren ebenfalls die entsprechenden mit dem Benzoat des 3-Oxy-thionaphtens unternommenen Versuche.

2-Propionyl-3-oxy-thionaphten.



Bei einem in analoger Weise mit 15 g Oxythionaphtenmethyläther, 15 g Propionylchlorid und 15 g feingepulvertem, frischem Aluminium-

[23]) Soc. **119**, 1810 (1921).

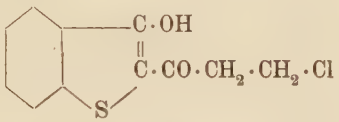
chlorid durchgeführten Ansatz nahm man das Reaktionsprodukt nach der Zersetzung mit Eis und Salzsäure in Äther auf, wobei geringe Mengen Thioindigo zurückblieben. Den nach Verdampfen der filtrierten ätherischen Lösung hinterbleibenden Rückstand zog man mehrmals mit Natronlauge aus. Das aus dem alkalischen Auszug beim Ansäuern wieder ausfallende feste Produkt geht nach dem Trocknen bei der Destillation im Vakuum von 15 mm bei etwa 183° über. Das erstarrte Destillat kristallisiert aus Methylalkohol in farblosen, spießigen Nadeln vom Schmelzpunkt 73—74°. Die alkoholische Lösung des Körpers gab mit Ferrichlorid eine olivgrüne Färbung.

0,1307 g Subst.: 0,1488 g $BaSO_4$. $C_{11}H_{10}O_2S$. Ber.: S 15,53%; Gef.: S 15,64%.

Das 3-Oxy-2-propionyl-thionaphten reagiert nur langsam in der üblichen Weise mit Semikarbazid. Aus Methylalkohol erhielt man das Semikarbazon in schwachgelblichen, verwachsenen Nadeln vom Schmelzpunkt 188—189°. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkali.

0,0604 g Subst.: 8,25 ccm N (738 mm u. 15°).
$C_{12}H_{13}O_2SN_3$. Ber.: N 15,97%. Gef.: N 15,72%.

3-Oxy-2-(β-chlorpropionyl)-thionaphten.



10 g Oxythionaphtenmethyläther und 8 g β-Chlorpropionylchlorid werden in trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst und unter Eiskühlung 9 g feingepulvertes, frisches Aluminiumchlorid in kleinen Anteilen eingetragen. Nach einigem Stehen wird auf dem Wasserbad gelinde bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung, ungefähr 2 Stunden lang, erwärmt. Der nach Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibende, mit Eiswasser und Salzsäure zersetzte Rückstand erstarrt nach mehrstündigem Stehen. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man das 3-Oxy-2-(β-chlorpropionyl-)thionaphten in Form feiner, farbloser, zu Büscheln vereinigter Nädelchen, die von 121—122° schmelzen. Alkoholische Lösungen färben sich auf Zusatz von Eisenchlorid olivgrün.

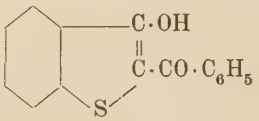
0,1144 g Subst.: 0,0669 g AgCl.
$C_{11}H_9O_2ClS$. Ber.: 14,74% Cl. Gef.: 14,47% Cl.

Mit Semikarbazid reagierte der Körper nicht.

Durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig entsteht das 3-Oxy-2-propionyl-thionaphten.

Zu diesem Zweck wird die Lösung des 3-Oxy-2-(β-chlorpropionyl-) thionaphtens in der fünffachen Menge Eisessig portionsweise mit Zinkstaub versetzt und das Ganze 1 Stunde lang im Sieden gehalten. Das Filtrat vom unangegriffenen Zinkstaub scheidet auf Zusatz von Wasser das nach mehrtägigem Stehen erstarrende Reaktionsprodukt aus. Durch Behandeln mit wässeriger Natronlauge entzieht man ihm das gebildete 3-Oxy-2-propionyl-thionaphten, das nach dem Ausfällen mit Säure durch Destillation im Vakuum gereinigt, aus Methylalkohol in farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 73—74° erhalten wird. Die Mischprobe mit dem aus Oxythionaphtenmethyläther und Propionylchlorid erhaltenen 3-Oxy-2-propionyl-thionaphten zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.

2-Benzoyl-3-oxy-thionaphten.



Bei einem Ansatz von 5 g Oxythionaphtenmethyläther, 5 g Benzoylchlorid und 5 g Aluminiumchlorid[24]) erhält man nach dem Zersetzen mit Eis und Salzsäure eine gelbe, flockige Ausscheidung. Diese wird nach dem Umkristallisieren aus Alkohol, wobei ein unlösliches, gelbes Produkt zurückbleibt, in schönen goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 118—119° erhalten. Ausbeute ca. 2 g. Das Produkt ist in allem identisch mit der von Smiles[25]) beschriebenen Verbindung.

Bei einem Ansatz erhielt man an Stelle der goldgelben Nadeln rote verwachsene Kristallaggregate vom gleichen Schmelzpunkt. Daß es sich in diesen beiden Formen um Keto-enol-desmotropie handelt, wie es Smiles annimmt, trifft nicht zu; denn beide Produkte lösen sich leicht in kalter, wässeriger Natronlauge. Bei langsamer Kristallisation erhält man oft gelbe und rote Form nebeneinander. Die alkoholische

---

[24]) Besonders bei der Herstellung des 3-Oxy-2-benzoyl-thionaphtens beobachtete man, daß für diese Umsetzungen nicht jedes Aluminiumchlorid brauchbar ist. Die besten Ausbeuten erhielt man bei Anwendung des käuflichen Kahlbaumpräparates. In anderen Fällen erhielt man sehr viel von in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln außer Benzol sehr schwer löslichen Produkten.

[25]) Soc. **125**, 876 (1924).

Lösung des 3-Oxy-2-benzoyl-thionaphtens färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid olivgrün.

Bei Versuchen, das 3-Oxy-2-benzoyl-thionaphten statt aus dem Methyläther direkt aus dem Oxythionaphten durch Einwirkung von Benzoylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu erhalten, entstand nur sehr wenig 3-Oxy-2-benzoyl-thionaphten neben größeren Mengen eines gelben Nebenproduktes.

Phenylhydrazon. Das nach der Vorschrift von Smiles gewonnene Phenylhydrazon des 3-Oxy-2-benzoyl-thionaphtens schmolz nach dem Umkristallisieren aus Alkohol, woraus man es in orangefarbenen Blättchen erhielt, bei 167—168° (Smiles 160°). In konz. Schwefelsäure ist es mit olivgrüner Farbe löslich.

0,1204 g Subst.: 8,9 ccm N (731 mm u. 18°).

$C_{21}H_{16}OSN_2$ Ber.: N 8,14%; Gef.: N 8,34%.

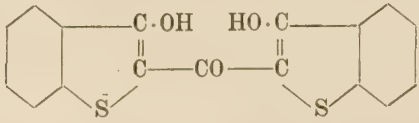
Versuche, das 3-Oxy-2-benzoyl-thionaphten zum 2-Benzoyl-thionaphten zu reduzieren analog der von Friedländer beschriebenen Reduktion des Oxythionaphtens mit Eisessig und Zinkstaub zum Thionaphten, lieferten so schlechte Ausbeuten, daß von der weiteren Untersuchung der hierbei entstehenden Verbindungen Abstand genommen werden mußte.

Nach zweistündigem Kochen einer Lösung von 5 g 3-Oxy-2-benzoyl-thionaphten in Eisessig unter Zusatz von Zinkstaub versetzte man mit überschüssigem Alkali und unterwarf das Ganze der Wasserdampfdestillation. Das übergegangene Öl destillierte man nach dem Aufnehmen mit Äther und Trocknen der ätherischen Lösung über Natriumsulfat im Sichelkolben. Das hierbei erhaltene ölige Destillat schied nach mehrtägigem Stehen farblose Kristalle aus. Nach Abpressen auf Ton und Umkristallisieren aus Ligroin schmelzen die fächerförmigen Kristallaggregate bei ca. 55—56°. In konzentrierter Schwefelsäure sind sie ohne wesentliche Färbung löslich. Bei weiteren Versuchen konnte das feste Produkt nicht wieder erhalten werden. Deswegen versuchte man das in Alkohol gelöste Öl mit Semikarbazid umzusetzen. Auch hierbei entstanden keine einheitlichen Produkte. Außer einem bei 146° schmelzenden Körper, der nicht wieder erhalten werden konnte, bildete sich später lediglich ein bei 227° unter Zersetzung schmelzendes Produkt. Dessen Stickstoffgehalt ist wesentlich höher, als er dem Wert für das Semikarbazon des 2-Benzoyl-thionaphtens entspricht.

I. 3,030 mg Subst.: 0,521 ccm N (755 mm u. 21°).
II. 3,351 mg Subst.: 0,573 ccm N (755 mm u. 21°).

$C_{16}H_{13}ON_3S$ Ber.: 14,24% N.
Gef.: I. 19,83% N; II. 19,76% N.

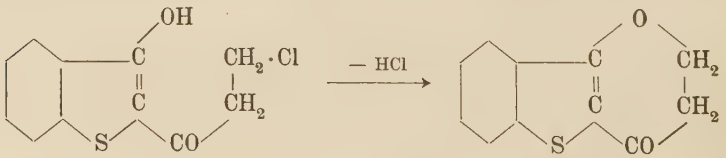
Versuche zur Darstellung des Di-3-oxy-thionaphten-2-ketons.



Nach vorsichtigem Eintragen von 16 g gepulvertem Aluminiumchlorid in eine Auflösung von 16 g Oxythionaphtenmethyläther in trockenem, gut gekühltem Schwefelkohlenstoff wurden 12 g Phosgen (= 9 ccm flüssiges $COCl_2$) zu dem stark gekühlten Ansatz hinzudestilliert und das Ganze sodann ohne Erneuerung der angewandten Kältemischung 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Vor der Aufarbeitung erwärmt man kurze Zeit zur Entfernung des überschüssigen Phosgens auf 50° und zersetzt dann nach Abgießen des Schwefelkohlenstoffs den Rückstand mit Eis und Salzsäure. Das hierbei erhaltene, halbfest werdende Produkt läßt sich durch Auskochen mit Alkohol von den verunreinigenden Ölen befreien. Nach dem Ausziehen mit Natronlauge erhält man beim Ansäuern des alkalischen Auszuges ein amorphes, schwer lösliches, gelbes Produkt, das aus Nitrobenzol auf Zusatz von Alkohol in gelben, verwachsenen Nadeln auskristallisiert. Schmelzpunkt 230—231°. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schmutziggrüne Färbung. In konz. Schwefelsäure ist die Verbindung mit rotbrauner Farbe löslich.

Die Ausbeute an reiner Substanz war so gering, daß von einer Analyse Abstand genommen werden mußte. Auf die Wiederholung des Versuches wurde verzichtet, da er kein besonderes Interesse bot.

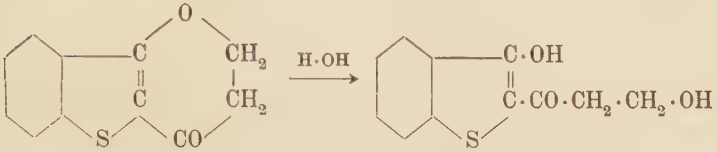
Ringschluß des 3-Oxy-2-(β-chlorpropio)-thionaphtens zum 2,3-Thionaphten-4-oxo-5,6-γ-pyrandihydrid.



Eine Lösung von 2,5 g 3-Oxy-(β-chlorpropio)-thionaphten in der fünffachen Menge Alkohol wird mit überschüssiger 10%iger wässeriger Sodalösung versetzt und durch Zusatz von Wasser bzw. Alkohol die Bildung zweier Schichten vermieden. Nach kurzem Erwärmen bis zu 1 Minute wird mit Wasser verdünnt, das ausgefallene Produkt abgesaugt

und aus Alkohol umkristallisiert. Die zu Büscheln vereinigten Nadeln schmelzen bei 144° und zeigen mit dem aus der β-(Thionaphten-oxy-3-) propionsäure erhaltenen 2, 3-Thionaphten-4-oxo-5, 6-γ-pyrandihydrid gemischt keine Depression des Schmelzpunktes.

Verhalten des 2,3-Thionaphten-4-oxo-5,6-γ-pyrandihydrids gegen Alkali.



In kalter wässeriger Natronlauge ist das 2, 3-Thionaphten-4-oxo-5, 6-γ-pyrandihydrid unlöslich. Schon bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad geht es jedoch vollständig unter Gelbfärbung in Lösung. Aus der von geringen Verunreinigungen nach dem Abkühlen filtrierten gelben Lösung fällt beim Ansäuern mit Salzsäure ein gelber Niederschlag aus, der nach dem Trocknen auf dem Wasserbad aus Benzol in schwach gelben, derben Nadeln vom Schmelzpunkt 129—130° kristallisiert. Die alkoholische Lösung des 2-(β-Oxy-propio-)3-oxy-thionaphtens wird im Gegensatz zu der alkoholischen Lösung des 2, 3-Thionaphten-4-oxo-5, 6-γ-pyrandihydrids durch Zusatz von Eisenchlorid in der für die 3-Oxy-2-acyl-thionaphtene charakteristischen Weise olivgrün gefärbt.

20,01 mg Subst.: 43,8 mg CO_2 u. 8,295 mg H_2O.

0,1369 g Subst.: 0,1446 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{10}O_3S$ Ber.: 59,46% C; 4,51% H; 14,42% S.
Gef.: 59,7 % C; 4,64% H; 14,50% S.

Mit Semikarbazid reagierte der Körper nicht.

Der Nachweis der beiden OH-Gruppen konnte durch Einwirkung von Phenylisocyanat erbracht werden.

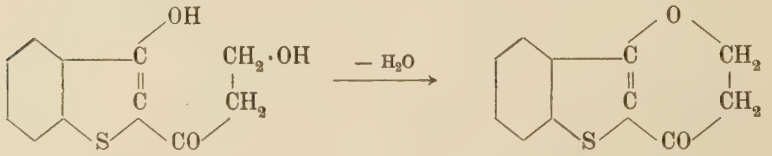
0,5 g 2-(β-Oxy-propio-)3-oxy-thionaphten und 0,5 g Phenylisocyanat werden in einem Reagensrohr eingeschmolzen und das Ganze im Wasserbad erhitzt. Die zunächst entstehende Schmelze erstarrt sehr bald. Der gebildete Carbaminsäureester wird durch Verreiben mit Äther und Umkristallisieren aus viel Eisessig gereinigt. Farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die unter Zersetzung von 148—150° schmelzen. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure rötlichgelb. Mit Ferrichlorid keine Färbung.

0,1748 g Subst.: 9,5 ccm N (727 mm u. 19°).

$C_{25}H_{20}O_5SN_2$ Ber.: 6,09% N; Gef.: 6,08% N.

Das 3-Oxy-2-(β-Oxy-propio)thionaphten entsteht außer durch Ringsprengung des 2, 3-Thionaphten-4-oxo-5, 6-γ-pyrandihydrids auch bei der Einwirkung von Alkali auf 3-Oxy-2-(β-chlorpropio-)thionaphten. Letzteres wird unter gelindem Erwärmen in doppelt normaler Natronlauge gelöst. Beim Ansäuern fällt dann das 3-Oxy-2-(β-oxy-propio-) thionaphten als gelber Niederschlag aus, der aus Benzol umkristallisiert den Schmelzpunkt 129—130° besitzt. Eine Mischprobe mit dem aus 2, 3-Thionaphten-4-oxo-5, 6-γ-pyrandihydrid erhaltenen Präparat zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

Versuche zur Überführung des 3-Oxy-2-(β-oxy-propio-)thionaphtens durch Ringschluß in das 2,3-Thionaphten-4-oxo-5,6-γ-pyrandihydrid.



Aus der Lösung des 3-Oxy-2-(β-oxy-propio-)thionaphtens in konz. Schwefelsäure fällt selbst nach Erwärmen auf Zusatz von Wasser das Ausgangsmaterial unverändert wieder aus.

Auch ein Versuch analog dem von Semmler[26]) bei der Darstellung des γ-Pentylenoxyds aus Pentan-1, 4-diol angewandten Verfahren unter Benutzung von alkoholischer Salzsäure als Kondensationsmittel verlief ergebnislos.

Nach dreistündigem Erhitzen von 1 g in der zehnfachen Menge konz. alkoholischer Salzsäure gelöstem 3-Oxy-2-(β-oxy-propio-)thionaphten auf 150° waren zwei Schichten entstanden, deren untere aus konz. wässeriger Salzsäure bestand. Die obere Schicht enthielt hauptsächlich Chloräthyl. Den nach dem Verdampfen des Chloräthyls verbleibenden Rückstand nahm man mit Äther auf. Nach Durchschütteln mit wässeriger Sodalösung und Trocknen über Natriumsulfat ging bei der Destillation des nach Verdampfen des Äthers hinterbleibenden Öles im Vakuum ein übelriechendes, wenig charakteristisches Öl über, von dessen weiteren Untersuchungen man absah.

Auch beim Ansäuern des Sodaauszuges konnte aus dem ausfallenden Öl keine wohlcharakterisierte Substanz gewonnen werden.

[26]) B. 39, 2852 (1906).

Bromierung des 2,3-Thionaphten-4-oxo-5,6-γ-pyrandihydrids.

Versuche, das 2,3-Thionaphten-4-oxo-5,6-γ-pyrandihydrid in Schwefelkohlenstoff gelöst zu bromieren, hatten weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Kochen unter Rückfluß Erfolg. Hierbei blieb das Ausgangsmaterial stets unverändert.

Eintritt von Brom in das Molekül des 2,3-Thionaphten-4-oxo-5,6-γ-pyrandihydrids fand erst statt, als man elementares Brom direkt einwirken ließ. Zweckmäßig werden nie mehr als 0,5—1,0 g bromiert. Das mit Eiswasser gekühlte 2,3-Thionaphten-4-oxo-5,6-γ-pyrandihydrid wird unter gutem Verreiben so lange vorsichtig im Reagensrohr mit elementarem Brom versetzt, bis die Masse schmierig zu werden beginnt und Bromwasserstoffentwicklung beobachtet wird. Hierauf übergießt man mit Alkohol und saugt das sich fest abscheidende Produkt ab. Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 189—190°, die in konz. Schwefelsäure unter Orangefärbung löslich sind.

0,1161 g Subst.: 0,0774 g AgBr; 0,1200 g Subst.: 0,1005 g $BaSO_4$.
$C_{11}H_7O_2BrS$ Ber.: 28,24% Br; 11,33% S.
Gef.: 28,37% Br; 11,50% S.

Durch Kochen mit Dimethylanilin konnte aus dem Monobromderivat des 2,3-Thionaphten-4-oxo-5,6-γ-pyrandihydrids kein Bromwasserstoff abgespalten werden. Nach ½ stündigem Kochen mit der achtfachen Menge Dimethylanilin unter Rückfluß gewann man bei der Aufarbeitung das unveränderte Monobromderivat zurück. Das Bromatom ist also in dem Monobromderivat sehr wenig reaktionsfähig, was beim Eintritt des Broms in die 6-Stellung unverständlich wäre.

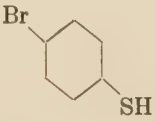
Bei der Einwirkung von Alkali erhält man ein Brom enthaltendes Umwandlungsprodukt, welche Beobachtung für den Eintritt des Broms in eine der freien Stellungen des Benzolkerns des 2,3-Thionaphten-4-oxo-5,6-γ-pyrandihydrids spricht. Das mit Alkohol angefeuchtete Monobromderivat geht beim Erwärmen mit doppeltnormaler Natronlauge auf dem Wasserbad mit gelber Farbe in Lösung. Nach dem Abfiltrieren geringer Verunreinigungen fällt beim Ansäuern des Filtrats mit verdünnter Salzsäure ein schwachgelblicher Niederschlag aus, den man nach dem Trocknen beim Umkristallisieren aus Benzol in farblosen Nädelchen erhält, die nach vorherigem Erweichen bei 135—136° schmelzen. Dieser Körper hat sein Halogen bei der Alkalispaltung nicht verloren. Färbung in alkoholischer Lösung mit Ferrichlorid olivgrün, Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure rotgelb.

0,1029 g Subst.: 0,0648 g AgBr; 0,0581 g Subst.: 0,0429 g $BaSO_4$.
$C_{11}H_9O_2BrS$ Ber.: 26,55% Br; 10,65% S.
Gef.: 26,80% Br; 10,14% S.

Wegen der schlechten Ausbeute an reinem Produkt — man erhält aus 2 g Monobromderivat schließlich nur ungefähr 0,1 g reines Alkaliumwandlungsprodukt — und wegen der schlechten Zugänglichkeit des 2, 3-Thionaphten-4-oxo-5, 6-γ-pyrandihydrids selbst mußte von weiteren Untersuchungen an der durch Alkalispaltung aus dem Monobromderivat erhaltenen Substanz Abstand genommen werden.

Vermutlich handelte es sich um ein im Benzolkern bromiertes 2-(β-Oxy-propio-)3-oxy-thionaphten, wofür die charakteristische Grünfärbung mit Eisenchlorid, die Reaktionsunfähigkeit des Broms und die analytischen Untersuchungsergebnisse sprechen. Der Eintritt des Broms in den Benzolkern des 2, 3-Thionaphten-4-oxo-5, 6-γ-pyrandihydrids erfolgt wahrscheinlich in p-Stellung zum Schwefel.

p-Brom-thiophenol aus p-Brom-anilin.



Technisches Sulfat des p-Bromanilins löst man in starker Salzsäure und läßt die Lösung nach dem Filtrieren zur Abscheidung des p-Bromanilins in Natronlauge einlaufen.

86 g (= ½ Mol) des so erhaltenen p-Bromanilins löst man auf dem Wasserbad in 40 ccm mit 500 ccm Wasser verdünnter konz. Salzsäure. Nach dem Abkühlen der filtrierten Lösung versetzt man mit weiteren 160 ccm konz. Salzsäure und 500 g zerstoßenem Eis und diazotiert durch Zufügen einer möglichst konzentrierten Lösung von 40 g Natriumnitrit. Die Diazolösung läßt man sogleich in die auf 70° zu haltende Lösung von 96,5 g (= 0,6 Mol) Kaliumxanthogenat und 160 g wasserfreier Soda in 1 l Wasser vorsichtig unter gutem Rühren einlaufen, wobei auf die sofortige Zersetzung — kenntlich an der Stickstoffentwicklung — des sich bildenden höchst explosiven Diazoxanthogenesters zu achten ist. Nach beendetem Eintropfen der Diazolösung, was ungefähr 1½ Stdn. dauert, wird noch 1 Stunde lang bei der angegebenen Temperatur gerührt.

Der gebildete Xanthogenester wird, nachdem er über Nacht gestanden hat, nach Abgießen des Wassers mit 600 ccm Alkohol aufgenommen und das Ganze nach Zufügen von 150 g Ätzkali 24 Stunden lang unter Rückfluß auf dem Wasserbad gekocht.

Nach Abtreiben des Alkohols mit Wasserdampf geht nach Ansäuern mit Salzsäure (Vorsicht wegen COS!) das p-Bromthiophenol bei

der weiteren Wasserdampfdestillation rein über. Schmelzpunkt 71°. Ausbeute 50 g.

Den entsprechenden Methyläther gewann man in der üblichen Weise durch Methylierung in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat.

p-Brom-thioanisol und Chloracetylchlorid.

Analog der von v. Auwers und Arndt[27]) für die Darstellung des 5-Methyl-3-oxy-thionaphtens gegebenen Vorschrift versetzte man eine Lösung von 10 g p-Brom-thioanisol und 6 g Chloracetylchlorid in 100 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff allmählich mit 10 g Aluminiumchlorid. Nach 5 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wurde der Schwefelkohlenstoff abgedampft und der Rückstand nach Zersetzen mit Eis und Salzsäure mit Wasserdampf destilliert. Hierbei ging nur unverändertes p-Bromthioanisol über. Im Destillat wie in dem harzigen Kolbenrückstand ließ sich kein 5-Brom-oxy-thionaphten nachweisen.

Um festzustellen, ob die Anwesenheit des negativen Broms nicht überhaupt die Anwendung der Friedel-Crafts schen Synthese durch Minderung der Reaktionsfähigkeit im Vergleich zum p-Thiokresolmethyläther unmöglich macht, versuchte man die Darstellung des p-Brom-o-aceto-thioanisols aus p-Brom-thioanisol und Acetylchlorid.

Bei einem mit 5 g p-Brom-thioanisol, 3 g Acetylchlorid und 4 g Aluminiumchlorid in der üblichen Weise durchgeführten Versuch ging bei der Wasserdampfdestillation ebenfalls unverändertes Ausgangsmaterial über. Der Kolbenrückstand war gleichfalls verharzt.

Halogenierung von o-Aceto-p-thiokresol.

1,6 g o-Aceto-p-thiokresol werden in der fünffachen Menge trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst mit der gleichen Menge ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöstem Brom versetzt. Sofort beginnt schon in der Kälte lebhafte Bromwasserstoffentwicklung. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs bleibt ein festes Produkt zurück, das aus Alkohol umkristallisiert bei 173—174° schmilzt und sich durch den Schmelzpunkt der Mischprobe identisch mit dem Disulfid des o-Aceto-p-thiokresols erweist.

Bei weiteren Ansätzen versuchte man in der von Lecher[28]) für die Herstellung des Phenylschwefelchlorids angegebenen Weise durch stetige Anwesenheit von überschüssigem Chlor zum Ziele zu gelangen.

Durch 25 ccm trockenen Tetrachlorkohlenstoff leitete man unter steter Kühlung mit Kältemischung einen langsamen Chlorstrom. So-

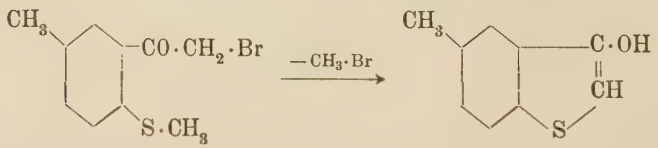
[27]) B. **42**, 540 (1909).
[28]) B. **57**, 757 (1924).

dann ließ man unter weiterer Kühlung langsam eine Lösung von 1,6 g o-Aceto-p-thiokresol in Tetrachlorkohlenstoff unter sorgfältigem Ausschluß der Luftfeuchtigkeit eintropfen. Das Reaktionsgemisch blieb über Nacht stehen. Nach Verdampfen des Tetrachlorkohlenstoffs im Vakuum hinterblieb eine geringe Menge festen Produktes, das man beim Umkristallisieren aus Benzol in farblosen Nadeln erhielt. Die Substanz schmolz nach einmaligem Umkristallisieren bei 130—131° unter teilweiser Zersetzung und Rotfärbung. Das Produkt war noch halogenhaltig und löste sich in konzentrierter Schwefelsäure unter Chlorwasserstoffentwicklung.

Trotz vielfacher Bemühungen gelang es weder bei kleinen noch größeren Ansätzen nie wieder, die Verhältnisse des Vorversuches zu reproduzieren. Es resultierten stets schmierige Produkte, aus denen trotz verschiedenster Versuche zur Aufarbeitung kein 5-Methyl-3-oxythionaphten isoliert werden konnte.

Nahm man den nach Verdampfen des Tetrachlorkohlenstoffs hinterbleibenden schmierigen Rückstand mit Äther auf und schüttelte die ätherische Lösung mit wässeriger Natronlauge durch, so gingen bei der Destillation des angesäuerten natronalkalischen Auszuges mit Wasserdampf Spuren eines bei ungefähr 185° schmelzenden, natronlaugelöslichen Produktes über. Mikroskopisch feine Nadeln aus heißem Wasser. Die Substanz enthielt noch Halogen und ließ sich in alkalischer Lösung nicht zum entsprechenden Thioindigo oxydieren. Von der weiteren Untersuchung mußte man wegen der geringen Menge absehen. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes blieb bei der Wasserdampfdestillation als Harz zurück.

5-Methyl-3-oxy-thionaphten aus o-(ω-Brom-aceto-)p-thiokresolmethyläther.



2,5 g des nach Schultze[29]) gewonnenen o-(ω-Brom-aceto-)p-thiokresolmethyläthers[30]) wurden in trockenem Schwefelkohlenstoff ge-

[29]) Dissertation Marburg 1924.

[30]) Während bei der Bromierung des o-Aceto-p-thiokresolmethyläthers in Schwefelkohlenstoff glatt das ω-Bromderivat gebildet wird, entsteht bei Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel ein halogenfreies, höher molekulares Produkt. Beim Versetzen von 3,4 g in Eisessig gelöstem o-Aceto-p-thiokresol-

löst und mit 3 g feingepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Bei der Aufarbeitung nach 3stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad ging bei der Wasserdampfdestillation das gebildete 5-Methyl-3-oxy-thionaphten über. Schmelzpunkt 102° nach dem Umkristallisieren aus Ligroin (v. Auwers und Arndt[31]) 102°).

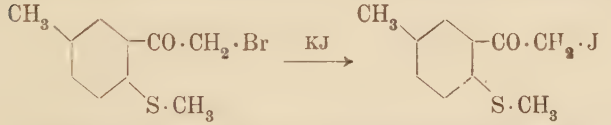
Beim Erhitzen von 0,5 g in Eisessig gelöstem o-(ω-Brom-aceto-)p-thiokresolmethyläther unter Rückfluß färbte sich die Lösung bald rot unter Abscheidung geringer Mengen von 5, 5'-Dimethyl-thioindigo. Nach $^1/_2$stündigem Kochen fiel auf Zusatz von Wasser die Hauptmenge des umgewandelten Ausgangsmaterials als 5-Methyl-3-oxy-thionaphten aus.

Ebenso verlief ein mit Toluol als Lösungsmittel durchgeführter Versuch, wobei man der mit Äther verdünnten Toluol-Lösung das gebildete 5-Methyl-3-oxy-thionaphten durch Ausschütteln mit Natronlauge entzog.

Am einfachsten bewirkt man den Übergang des o-(ω-Brom-aceto-)p-thiokresolmethyläthers durch Destillation mit Wasserdampf. Hierbei werden aus 1 g Ausgangsmaterial 0,7 g 5-Methyl-3-oxy-thionaphten erhalten.

Auch beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wird unter Abspaltung von Brommethyl 5-Methyl-3-oxy-thionaphten gebildet.

o-(ω-Jod-aceto-)p-thiokresolmethyläther.



3 g o-(ω-Brom-aceto-) p-thiokresolmethyläther werden in Aceton gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur eine Lösung von 2 g Jodkalium in Aceton und einigen Tropfen Wasser zugesetzt. Von dem sofort ausfallenden Bromkalium wird abfiltriert und die Acetonlösung bis zur

---

methyläther mit 3 g Brom (= 1 ccm Br), die ebenfalls in Eisessig gelöst waren, schied sich zunächst ein gelbes Zwischenprodukt aus, das bei leichtem Erwärmen unter Bromwasserstoffentwicklung in Lösung ging. Bei weiterem Erwärmen fiel dann wieder in Form kleiner Prismen ein rotes Produkt aus. Es ließ sich aus Benzol unter Zusatz von Alkohol umkristallisieren. Die hierbei erhaltenen orangeroten Prismen schmolzen nach vorherigem Erweichen bei 226—227° unter Zersetzung. Das Produkt enthielt kein Halogen mehr. Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure schmutziggrün.

I. 0,0856 g Subst.: 0,1331 g $BaSO_4$
II. 0,0976 g Subst.: 0,1524 g $BaSO_4$.
I. 21,36% S; II. 21,45% S.

[31]) B. 42, 540 (1909).

reichlichen Ausscheidung gelber Kristalle eingedunstet. Nach dem Absaugen erhält man aus Alkohol schön gelbe Kristalle, die bei 86—87° schmelzen und sich wie das Bromderivat bei längerem Aufbewahren infolge Bildung von 5, 5'-Dimethyl-thioindigo rot färben. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure orangegelb.

I. 0,0754 g Subst.: 0,0582 g AgJ;
II. 0,1712 g Subst.: 0,1322 g AgJ.
$C_{10}H_{11}OJS$ Ber.: 41,5% Jod.
Gef.: I. 41,72% Jod; II. 41,74% Jod.

Auch bei der Wasserdampfdestillation des Jodderivates erhält man aus 1 g Ausgangsmaterial 0,5 g 5-Methyl-3-oxy-thionaphten, was ebenfalls beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht.

Nachweis und Bestimmung des als Jodmethyl aus dem o-(ω-Jod-aceto-)p-thiokresolmethyläther abgespaltenen Jods.

Zum Nachweis des aus dem o-(ω-Jod-aceto-)p-thiokresolmethyläther beim Übergang in das 5-Methyl-3-oxy-thionaphten abgespaltenen Jodmethyls kochte man das Ausgangsmaterial in einer mit Rückflußkühler versehenen Apparatur nach Zeisel zur Bestimmung der Methoxylgruppe. In der vorgelegten alkoholischen Silbernitratlösung fiel Jodsilber aus. Im Destillationskölbchen blieben neben dem gebildeten 5-Methyl-3-oxy-thionaphten geringe Mengen verharzter Substanz zurück. In dem Filtrat hiervon fällte man nach vorherigem Ausäthern den in Nebenreaktion gebildeten Jodwasserstoff in der üblichen Weise mit Silbernitrat aus. Von den 41,5% Jod des o-(ω-Jod-aceto-)p-thiokresolmethyläthers werden nach diesen Versuchen ungefähr 33% als Jodmethyl und ungefähr 5% als Jodwasserstoff abgespalten.

In der Vorlage des Zeiselapparates fanden sich durch übergegangenes Jodmethyl bei Verwendung von

I. 0,3132 g Subst.: 0,1882 g AgJ,
II. 0,3904 g Subst.: 0,2418 g AgJ,
III. 0,3792 g Subst.: 0,2251 g AgJ.

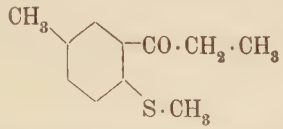
Als Jodmethyl abgespaltenes Jod:
I. 32,5%; II. 33,5%; III. 32,1 %.

Im Destillationskölbchen fielen nach vorhergehendem Filtrieren, Ausäthern und Ansäuern mit Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitrat bei Versuch III

0,0367 g AgJ = 5,3% J

aus. Insgesamt wurden von den 41,5% Jod des o-(ω-Jodaceto-)p-thiokresolmethyläthers also ungefähr 38% Jod wiedergefunden.

o-Propio-p-thiokresolmethyläther.

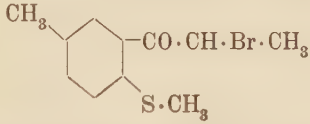


10 g in der fünffachen Menge trockenem Schwefelkohlenstoff gelöster p-Thiokresolmethyläther werden mit 9 g Propionylchlorid versetzt und das ganze nach unter Kühlung erfolgtem Eintragen von 10 g Aluminiumchlorid 2 Stunden lang auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Nach Stehen über Nacht wird der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und der Rückstand mit Eis und Salzsäure zersetzt. Scheidet sich hierbei das Reaktionsprodukt nicht fest ab, so wird mit Äther aufgenommen und nach dem Trocknen über Chlorcalcium der Rückstand der ätherischen Lösung im Vakuum destilliert. Die unter 10 mm Druck von 176—177° übergehende Fraktion erstarrt beim Erkalten. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bildet der o-Propio-p-thiokresolmethyläther farblose Prismen vom Schmelzpunkt 42—43°. Ausbeute 5—6 g.

0,1589 g Subst.: 0,1889 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{14}OS$ Ber.: 16,5% S; Gef.: 16,33% S.

o-(α-Brom-propio-)p-thiokresol-methyläther.



3,6 g o-Propio-p-thiokresol-methyläther werden in 20 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 3 g ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöstem Brom versetzt. Nach Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung hinterbleibt beim Abblasen des Lösungsmittels ein gelber, kristallisierter Rückstand. Der o-(α-Brom-propio-)p-thiokresolmethyläther kristallisiert aus Alkohol in schwachgelben, verfilzten Nadeln, die bei 98° schmelzen und sich mit karmoisinroter Farbe in konz. Schwefelsäure lösen.

0,1061 g Subst.: 0,0736 g AgBr.

$C_{11}H_{13}OBrS$ Ber.: 29,3% Br; Gef.: 29,5% Br.

Umwandlung des o-(α-Brom-propio-)p-thiokresolmethyläthers bei der Wasserdampfdestillation.

Bei der Wasserdampfdestillation von 11 g o-(α-Brom-propio-)p-thiokresolmethyläther gehen 5 g halogenfreies, gelbes Öl über. Weder

im wässerigen Rückstand im Destillationskolben noch im wässerigen Destillat fallen auf Zusatz von Silbernitrat bedeutende Mengen Bromsilber aus. Die Hauptmenge des Broms ist also wieder als Bromalkyl abgespalten worden. Das übergegangene gelbe, halogenfreie Öl wurde mit doppeltnormaler Natronlauge verrieben, wobei die überwiegende Menge in Lösung ging. Die natronalkalische Lösung schüttelte man zur Entfernung von Spuren des Ungelösten mit Äther aus. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat hinterblieb beim Verdampfen des Äthers wenig Öl, das mit Alkohol verrieben, erstarrte. Nach viermaligem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man Spuren eines schwach rosa gefärbten, mikrokristallinen Produktes vom Schmelzpunkt 199°. Von der weiteren Untersuchung mußte wegen der sehr geringen Menge abgesehen werden.

Aus den bei der Analyse gefundenen Werten läßt sich die atomistische ein gelbes Öl aus. Nach Aufnahme mit Äther und Trocknen über Natriumsulfat geht es bei der Vakuumdestillation unter 10 mm Druck bei 165° über (3 g). Die natronalkalische Lösung dieses Öles gibt auf Zusatz von Ferricyankalium ein Oxydationsprodukt. Das Öl erstarrt nicht. Erst beim Verreiben mit Ligroin erhält man ein festes, grünstichiggelbes Produkt, das aus Ligroin in gelben Prismen kristallisiert (0,4 g reines Produkt). Schmelzpunkt 126—127°. Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure dunkelrot. Spielend löslich in Alkali mit gelber Farbe. Die alkalische Lösung scheidet auf Zusatz von Ferricyankalium keinen Niederschlag aus.

Durch nochmalige Vakuumdestillation des nach Verdampfen des zum Anreiben benutzten Ligroins hinterbleibenden Rückstandes erhält man in gleicher Weise, wie soeben beschrieben, noch 0,1 g des gelben Produktes.

Aus den bei der Analyse gefundenen Werten läßt sich die atomistische Formel

$$C_{10}H_{10}O_2S$$

berechnen.

I. 3,851 mg Subst.: 8,69 mg CO_2 u. 1,76 mg H_2O;
II. 3,875 mg Subst.: 8,72 mg CO_2 u. 1,71 mg H_2O;
III. 0,1034 g Subst.: 0,1238 g $BaSO_4$;
IV. 0,1144 g Subst.: 0,1364 g $BaSO_4$;
V. 0,0974 g Subst.: 0,1175 g $BaSO_4$;

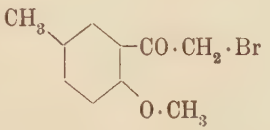
Ber.: 61,88% C; 5,16% H; 16,5% S;
Gef.: I. 61,54% C; 5,11% H; III. 16,44% S;
II. 61,37% C; 4,94% H; IV. 16,38% S; V. 16,57% S.

Der nicht erstarrende Anteil löste sich mit gelber Farbe in Alkali. Beim Versetzen der alkalischen Lösung mit Ferricyankalium fiel ein

käsiger Niederschlag aus, der nach Auswaschen und Trocknen roh bei 160°, nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 182° schmolz. Eine weitere Reinigung gestattete die geringe Menge nicht.

In Mischung mit dem oben beschriebenen bei 199° schmelzenden Produkt wurde keine Depression des Schmelzpunktes beobachtet.

o-(ω-Brom-aceto-)p-kresolmethyläther.



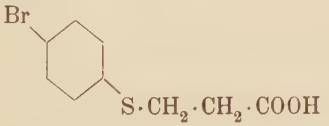
3 g o-Aceto-p-kresolmethyläther[32]) werden in trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst und 3 g Brom (= 1 ccm Br), ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, zugegeben. Das sofort ausfallende gelbe Zwischenprodukt geht bald unter Bromwasserstoffentwicklung wieder in Lösung. Nach halbstündigem Stehen wird der Schwefelkohlenstoff verdunstet. Das zurückbleibende Produkt erhält man beim Umkristallisieren aus Ligroin in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 74—75°. Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure orangegelb.

0,1090 g Subst.: 0,0848 g AgBr.

$C_{10}H_{11}O_2Br$. Ber.: 32,9% Br. Gef.: 33,1% Br.

Im Gegensatz zum entsprechenden Körper der Schwefelreihe zersetzt sich diese Verbindung bei der Wasserdampfdestillation nicht, sondern geht unverändert über. Ebenso bleibt beim Kochen mit Natriumacetat und Alkohol, wodurch Fries und Fink[33]) die entsprechenden o-(ω-Chloraceto-)phenole in Cumaranone überführten, der o-(ω-Brom-aceto-)p-kresolmethyläther unangegriffen.

β-(p-Bromphenylmercapto-)propionsäure[34]).



[32]) v. Auwers, A. **364**, 166.

[33]) B. **41**, 4278 (1908).

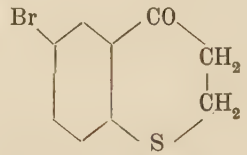
[34]) Nach Abschluß dieser Versuche erschien eine Veröffentlichung von F. Arndt (B. **58**, 1617 [1925]), in der ebenfalls die β-(p-Bromphenylmercapto-)propionsäure, das 6-Bromthiochromanon, das 3,6-Dibrom-thiochromanon und das 3,3,6-Tribrom-thiochromanon beschrieben werden.

18,9 g (1 Mol) des in der früher angegebenen Weise gewonnenen p-Bromphenylmercaptans werden unter Erwärmen in 75 ccm doppeltnormaler Natronlauge gelöst und die Lösung unter Eiskühlung und gutem Schütteln portionsweise mit einer Lösung von 16,3 g ($1^1/_2$ Mol) β-Chlor-propionsäure in möglichst wenig Eiswasser versetzt, wobei darauf zu achten ist, daß das Gemisch immer alkalisch bleibt. Nachdem die Säure vollständig zugesetzt ist, wird so lange auf dem Wasserbad erhitzt, bis nur noch Spuren von p-Bromphenylmercaptan mit Ferricyankalium durch Disulfidbildung nachgewiesen werden können. Diese entfernt man nach Oxydation mit Ferricyankalium durch Abfiltrieren von ausgefallenem Disulfid. Aus dem erhaltenen Filtrat fällt Salzsäure die β-(p-Bromphenylmercapto-)propionsäure aus. Farblose, spießige Kristalle aus Methylalkohol, die nach vorherigem Erweichen bei 117—118° schmelzen.

0,1642 g Subst.: 0,1176 g AgBr.

$C_9H_9O_2BrS$. Ber.: 30,62% Br. Gef.: 30,48% Br.

6-Bromthiochromanon.

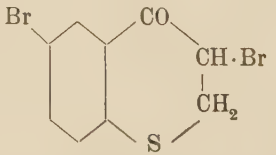


10 g β-(p-Bromphenylmercapto-)propionsäure werden in 40 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Die rote Lösung bleibt eine halbe Stunde lang stehen und wird sodann unter gutem Rühren in viel Eiswasser gegossen. Das Thiochromanon wird bald fest. Es läßt sich aus viel Methylalkohol umkristallisieren und wird dabei in farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt 72—73° erhalten.

0,1222 g Subst.: 0,0946 g AgBr.

C_9H_7OBrS. Ber.: 32,89% Br. Gef.: 32,94% Br.

3,6-Dibromthiochromanon.



20 g 6-Bromthiochromanon werden in der dreifachen Menge trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst und das Ganze unter Eiskühlung

portionsweise mit 13 g Brom, die ebenfalls in trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst sind, versetzt. Nach kurzer Zeit beginnt Bromwasserstoffentwicklung, bis zu deren Aufhören der Ansatz stehen bleibt. Der nach Abblasen des Schwefelkohlenstoffs erhaltene Rückstand kristallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 108—109°. Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure violettrot.

0,1020 g Subst.: 0,1198 g AgBr.

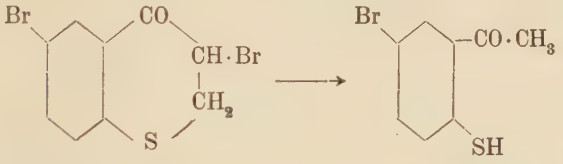
$C_9H_6OBr_2S$. Ber.: 49,65% Br. Gef.: 49,98% Br.

Bei einem Versuch, das 6-Bromthiochromanon zu bromieren, wurde ein Gemisch von 3,6-Dibromthiochromanon und 3,3,6-Tribromthiochromanon erhalten. Aus diesem Gemisch ließ sich durch Umkristallisieren aus Eisessig in schwachgelblichen Kristallen vom Schmelzpunkt 170—171° das 3,3,6-Tribromthiochromanon isolieren. Es ist in konzentrierter Schwefelsäure fast unlöslich.

I. 0,1536 g Subst.: 0,2139 g AgBr;
II. 0,0952 g Subst.: 0,1326 g AgBr.

$C_9H_5OBr_3S$. Ber.: 59,8% Br. Gef.: I. 59,3% Br; II. 59,3% Br.

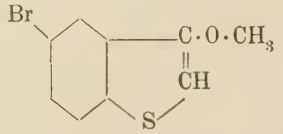
Versuche zur Darstellung des p-Brom-o-aceto-phenylmercaptans durch Alkalispaltung des 3,6-Dibrom-thiochromananons.



15 g 3,6-Dibrom-thiochromanon wurden mit einer Auflösung von 10 g Natrium in 150 ccm Alkohol versetzt. Sofort trat intensive Rotfärbung auf. Nach $^1/_2$stündigem Erhitzen unter Rückfluß trieb man den Alkohol mit Wasserdampf ab. Das Filtrat von hierbei ausgeschiedenem Harz unterwarf man nach Ansäuern mit Salzsäure nochmals der Wasserdampfdestillation. Hierbei gingen nur Spuren eines beim Erkalten in verwachsenen Nadeln erstarrenden Öles über. Aus Ligroin ließ sich das Produkt durch Eindunsten der Lösung reiner gewinnen. Es schmolz dann bei 54°. Zu weiterem Umkristallisieren und für die Analyse war die erhaltene Menge zu gering. Das Produkt war löslich in wässerigem Alkali. Mit Ferricyankalium fiel aus der natronalkalischen Lösung ein Niederschlag (wahrscheinlich das Disulfid des p-Brom-o-aceto-phenylmercaptans) aus.

Auch bei Verwendung von wässeriger und wässerigalkoholischer Natronlauge für die Spaltung des 3, 6-Dibromthiochromanons konnte kein p-Brom-o-aceto-phenylmercaptan erhalten werden.

5-Brom-3-methoxy-thionaphten.

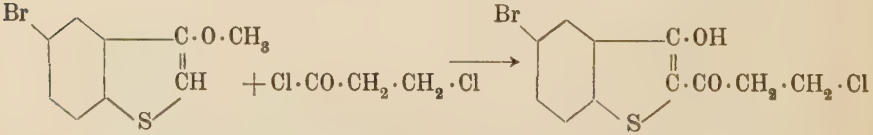


Die heiße Lösung von 5 g 5-Brom-3-oxy-thionaphten in ca. 30 ccm doppeltnormaler Natronlauge wird nach portionsweisem Zusetzen von 10 ccm Dimethylsulfat unter gutem Schütteln noch kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Das mit Äther aufgenommene Reaktionsprodukt wird zur Zerstörung überschüssigen Dimethylsulfats mit konzentriertem Ammoniak durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium hinterbleibt nach Verdampfen des Äthers das 5-Brom-3-methoxy-thionaphten in festem Zustand. Aus Ligroin farblose Prismen vom Schmelzpunkt 64—65°. Ausbeute 4,3 g Rohprodukt, 3,2 g umkristallisiertes Produkt.

0,1004 g Subst.: 0,0780 g AgBr.

C_9H_7OBrS. Ber.: 32,90% Br. Gef.: 33,06% Br.

Versuch zur Darstellung von 2-(β-Chlor-propio-) 3-oxy-5-brom-thionaphten.



In die gut gekühlte Lösung von 4 g 5-Brom-3-methoxy-thionaphten und 2,5 g β-Chlorpropionylchlorid in 15 ccm Schwefelkohlenstoff trägt man portionsweise 4 g Aluminiumchlorid ein. Das Ganze erhitzt man bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung auf dem Wasserbad. Der nach Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs mit Eis und Salzsäure versetzte Rückstand bildete ein amorphes, rotbraunes Pulver, das in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln schwerlöslich war und durch Umkristallisieren nicht gereinigt werden konnte. Die alkoholische Lösung färbte sich auf Zusatz von Ferrichlorid schmutziggrün. Versuche, durch Ausziehen mit Natronlauge und Ausfällen des filtrierten Auszuges mit

Salzsäure ein wohlcharakterisiertes Produkt zu erhalten, verliefen ebenfalls erfolglos. Bei dem Versuch, das Produkt durch Vakuumdestillation zu reinigen, zersetzte es sich unter Verkohlung vollkommen.

β-(α-Naphtoxy-)propionsäure.

10 g α-Naphtol werden mit 8 g Ätzkali in wenig Wasser gelöst. Diese heiße Lösung wird mit einer konzentrierten Lösung von 8 g β-Chlorpropionsäure portionsweise versetzt und noch eine zeitlang erhitzt. Nach Ansäuern des erkalteten Ansatzes wird mit Äther aufgenommen und dem Ätherauszug durch Schütteln mit Sodalösung die gebildete β-(α-Naphtoxy-)propionssäure entzogen. Die mit Salzsäure gefällte Säure kristallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln und schmilzt dann bei 147°. Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure sehr schwach gelblich.

0,1003 g Subst.: 0,2648 g CO_2; 0,0475 g H_2O.
$C_{13}H_{12}O_3$. Ber.: 72,22% C; 5,56% H.
Gef.: 72,00% C; 5,30% H.

β-(β-Naphtoxy-)propionsäure.

Die nach derselben Methode wie die entsprechende Säure aus dem α-Naphtol dargestellte Verbindung aus β-Naphtol bildet nach dem Umkristallisieren aus Alkohol Nädelchen vom Schmelzpunkt 143—144°. Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure rotgelb.

0,1364 g Subst.: 0,3610 g CO_2 u. 0,0692 g H_2O.
$C_{13}H_{12}O_3$. Ber.: 72,22% C; 5,56% H.
Gef.: 72,18% C; 5,68% H.

Versuch zur Darstellung des 7,8-Benzochromanons.

5 g β-(α-Naphtoxy-)propionsäure wurden in 25 ccm thiophenfreiem Benzol gelöst und die mit 10 g Phosphorpentachlorid versetzte Lösung auf dem Wasserbad 10 Minuten lang unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit am Rückflußkühler erwärmt. Nach Aufhören der Salzsäure-

entwicklung gab man unter Kühlung 10 g feingepulvertes Aluminiumchlorid zu und ließ den Ansatz bis zum Zersetzen mit Eis und Salzsäure 2 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen. Die mit Äther verdünnte Benzolschicht dampfte man nach Waschen mit Natronlauge und Trocknen über Chlorcalcium ein. In einem Sichelkolben unterwarf man den Rückstand der Vakuumdestillation. Das Destillat erstarrte nach eintägigem Stehen vollständig. Aus Alkohol erhielt man das Produkt in farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 130—131°. Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure orangegelb. Das Produkt enthält Halogen.

I. 3,780 mg Subst.: 9,48 mg CO_2 u. 1,36 mg H_2O;
II. 3,893 mg Subst.: 9,75 mg CO_2 u. 1,38 mg H_2O;
III. 4,175 mg Subst.: 2,228 mg AgCl.

$C_{13}H_9O_2Cl$. Ber.: 67,1% C; 3,87% H; 15,27% Cl.
Gef.: I. 68,40% C; 4,03% H; III. 13,51% Cl.
II. 68,31% C; 3,97% H;

Alkali wirkt nur allmählich bei längerem Erhitzen unter Bildung einer schwachgelblichen Lösung ein. Beim Ansäuern fallen aber nur geringe Spuren alkalilöslicher Flocken aus. Die Hauptmenge der Verbindung war hierbei unverändert geblieben.

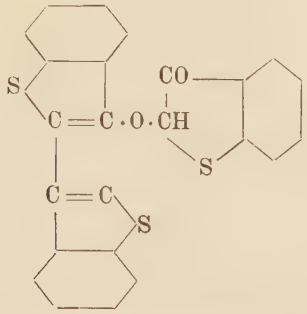
Versuch zur Darstellung des Chromanons aus β-(β-Naphtoxy-)propionsäure.

Die in analoger Weise gewonnene Substanz erstarrte nach der Vakuumdestillation erst nach mehrtägigem Stehen. Durch Verreiben mit Methylalkohol und Umkristallisieren aus Alkohol erhielt man farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 103—104°, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit karmoisinroter Farbe lösen. Das Produkt enthält ebenfalls Halogen. Das Verhalten gegen Alkali war das gleiche, wie es für das Produkt aus der β-(α-Naphtoxy-)propionsäure beschrieben ist.

I. 3,790 mg Subst.: 9,31 mg CO_2 u. 1,35 mg H_2O;
II. 3,807 mg Subst.: 9,34 mg CO_2 u. 1,40 mg H_2O;
III. 5,335 mg Subst.: 2,70 mg AgCl.

$C_{13}H_9O_2Cl$. Ber.: 67,1% C; 3,87% H; 15,27% Cl.
Gef.: I. 66,99% C; 3,98% H; III. 12,52% Cl.
II. 66,91% C; 4,12% H.

3-Oxy-thionaphtenyl-2-äther des 3-Oxy-2,3'-dithionaphtens.



Durch Einwirkung von 1 Mol Brom auf 1 Mol Oxythionaphten erhielt Friedländer[35]) das 2-Brom-3-oxy-thionaphten. Bei Anwendung von nur $^1/_3$ Mol Brom auf 1 Mol Oxythionaphten entsteht der halogenfreie 3-Oxy-thionaphtenyl-2-äther des 3-Oxy-2,3'-dithionaphtens.

Beim Versetzen von 9 g in der vierfachen Menge trockenem Schwefelkohlenstoff gelöstem Oxythionaphten mit 3 g Brom bei Zimmertemperatur findet sofort lebhafte Bromwasserstoffentwicklung statt. Nach halbstündigem Stehen wird zunächst von geringen Mengen einer festen, dunklen Ausscheidung abfiltriert und vom Filtrat der Schwefelkohlenstoff verdunstet. Hierbei hinterbleibt meist öliges Produkt, das beim Verreiben mit Methyl- oder Äthylalkohol fest wird. Aus Lösungen in Benzol kristallisiert es auf Zusatz von Alkohol in gelben, prismatischen Nadeln, die von 198—199° schmelzen.

Der vor Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs abfiltrierte schwarze Körper ging beim Erhitzen mit Natronlauge in Thioindigo über. Eine nähere Untersuchung ließen die geringen Mengen nicht zu.

Das gelbe Produkt vom Schmelzpunkt 198—199° ist in den meisten Lösungsmitteln bis auf Benzol schwer löslich. Es löst sich nicht in wässeriger Natronlauge. In konzentrierter Schwefelsäure geht es mit grüner Farbe in Lösung. Die Verbindung enthält kein Halogen mehr. Selbst 8stündiges Kochen mit konzentrierter Salzsäure läßt sie unverändert.

---

[35]) B. **41**, 233 (1908).

I. 0,1203 g Subst.: 0,2964 g CO_2 u. 0,0355 g H_2O;
II. 4,146 mg Subst.: 10,20 mg CO_2 u. 1,28 mg H_2O;
III. 0,1167 g Subst.: 0,1906 g $BaSO_4$;
IV. 0,0929 g Subst.: 0,1506 g $BaSO_4$;
V. 0,1034 g Subst.: 0,1656 g $BaSO_4$.

$C_{24}H_{14}O_2S_3$ Ber.: 66,98% C; 3,26% H; 22,33% S.

Gef.: I. 67,2% C; 3,3% H; III. 22,43% S;
II. 67,09% C; 3,45% H; IV. 22,26% S;
V. 22,00% S.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast:

5,3 mg Subst. u. 101,8 mg Campfer: 4,25° Depression.

Ber.: M = 430; Gef.: M = 490.

Versuche, durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat eine wohlcharakterisierte Acetylverbindung zu erhalten, hatten keinen Erfolg. Das entstandene Produkt ließ sich nicht reinigen.

Während der gelbe Körper (198—199°) in wässerigem Alkali unlöslich ist, löst er sich leicht in wässerig-alkoholischer Natronlauge. Eine solche beim Erwärmen auf dem Wasserbad erhaltene Lösung wurde mit Wasser verdünnt, vom Ungelösten abfiltriert und dann angesäuert. Der ausgeschiedene Niederschlag löste sich in konz. Schwefelsäure mit tiefvioletter Farbe. Er war alkalilöslich. Mit Ferrichlorid gab er in alkoholischer Lösung keine Färbung. Da der Körper in dieser Form sich aus den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht umkristallisieren ließ, wurde versucht, durch Methylierung in natronalkalischer Lösung mit Dimethylsulfat einen besser charakterisierten Methyläther zu bekommen.

Zu diesem Zweck löste man zunächst 5 g des gelben Körpers (198—199°) in Natronlauge und Alkohol durch Erhitzen auf dem Wasserbad. Die noch warme Lösung wurde sofort in der üblichen Weise mit Dimethylsulfat behandelt, wobei ein zunächst klebriges Produkt, das aber beim Abkühlen erstarrte, erhalten wurde. Aus Alkohol, besser aus Eisessig, konnte es in farblosen, kleinen Kristallen erhalten werden und schmolz bei 164—165°. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure smaragdgrün.

I. 0,0916 g Subst.: 0,1474 g $BaSO_4$; Gef.: 22,1% S;
II. 0,1282 g Subst.: 0,2067 g $BaSO_4$; 22,14% S.

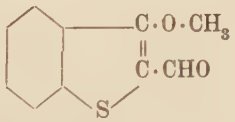
Erfolgreicher als Acetylierungs- und Methylierungsversuche verliefen die Versuche, den 3-Oxy-thionaphtenyl-2-äther des 3-Oxy-2,3'-dithionaphtens aufzubauen.

3 g Oxythionaphten werden in der fünffachen Menge trockenem Schwefelkohlenstoff gelöst und dazu zwecks Bildung des 2-Brom-3-oxythionaphtens 3 g Brom gegeben. Nachdem die hierauf einsetzende Bromwasserstoffentwicklung beendet ist, werden nach kurzem Stehen 5,6 g 3-Oxy-2, 3′-dithionaphten zugesetzt. Sofort entwickelt sich aufs neue Bromwasserstoff. Nach 20 Minuten wird der Schwefelkohlenstoff abgeblasen und das zurückbleibende Produkt mit Alkohol verrieben, wobei es fest wird. Zur Reinigung wird es in Benzol gelöst und nach dem Filtrieren mit Alkohol versetzt. Bald fallen gelbe Kristalle aus, die bei 198° schmelzen. Ein Mischschmelzpunkt mit dem durch direkte Bromierung von Oxythionaphten mit nur $^1/_3$ Mol Brom erhaltenen Produkt zeigt keine Depression.

Zur Entscheidung der Frage, ob das Brom des 2-Brom-3-oxythionaphtens mit dem Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe des 3-Oxy-2, 3′-dithionaphtens als Bromwasserstoff austritt, untersuchte man das Verhalten des Methyläthers vom 3-Oxy-2, 3′-dithionaphten gegenüber dem 2-Brom-3-oxy-thionaphten.

Nach Bromierung von 3 g Oxythionaphten mit der einem Mol entsprechenden Menge Brom fügte man dem in Schwefelkohlenstoff gelösten Reaktionsprodukt 5,8 g Methyläther des 3-Oxy-2, 3′-dithionaphtens zu. Hierbei setzte keine erneute Bromwasserstoffentwicklung ein. Nach längerem Erwärmen wurde der Schwefelkohlenstoff verdunstet. Das zurückbleibende schmierige Produkt erstarrte nach dem Verreiben mit viel Alkohol und konnte nach dem Umkristallisieren als unveränderter Methyläther des 3-Oxy-2, 3′-dithionaphtens erkannt werden.

Methyläther des 3-Oxy-thionaphten-2-aldehyds.



5 g Oxythionaphtenmethyläther werden in 30 bis 40 ccm absolutem Äther gelöst und mit 5 ccm wasserfreier Blausäure versetzt. Unter Kühlung mit Kältemischung sättigt man sodann durch einstündiges Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff und läßt das Ganze über Nacht stehen. Am nächsten Morgen saugt man das ausgeschiedene gelbe salzsaure Imid des 3-Methoxy-thionaphten-2-aldehyds ab, wäscht gut mit absolutem Äther nach und zersetzt durch Eintragen in Eiswasser

und danach folgendes Erwärmen auf 50°. Das nach dem Abkühlen abgesaugte Produkt kristallisiert aus Methylalkohol in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 84—85°. An der Luft färbt sich der Aldehyd leicht rosa. Er ist in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe löslich. Im Vakuum läßt er sich unzersetzt destillieren. Siedepunkt unter 14 mm Druck bei 185°. Auch mit Wasserdampf geht der Körper über.

0,1169 g Subst.: 0,1437 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_8O_2S$. Ber.: 16,67% S. Gef.: 16,88% S.

Das Phenylhydrazon des Aldehyds läßt sich in alkoholischer Lösung mit Fischers Reagens leicht darstellen. Aus Alkohol erhält man schuppenförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 117—118°.

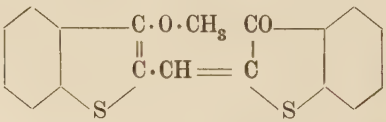
0,0890 g Subst.: 8 ccm N (727 mm u. 18°).

$C_{16}H_{14}OSN_2$. Ber.: 9,93% N. Gef.: 10,09% N.

Methylierungsversuche am 3-Oxy-thionaphten-2-aldehyd.

Verschiedene Versuche, den 3-Oxy-thionaphten-2-aldehyd in alkalischer Lösung zu methylieren, verliefen erfolglos.

Die Methylierung unter Verwendung von Jodmethyl führte zum 3-Methoxy-thionaphten-2-aldehyd-2′-thioindogen.



6 g 3-Oxy-thionaphten-2-aldehyd werden mit dem durch Lösen der berechneten Menge Natrium in Methylalkohol erhaltenen Methylat unter Zusatz der berechneten Menge Jodmethyl 10 Stunden im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten haben sich in der blaurot gewordenen Lösung rote Kristalle ausgeschieden, die nach dem Umkristallisieren aus Eisessig orangefarbene Blättchen vom Schmelzpunkt 218—220° bilden. Beim Schmelzen zersetzt sich die Substanz. Sie ist in konz. Schwefelsäure in dünner Schicht mit grüner, in dicker Schicht mit karmoisinroter Farbe löslich.

0,1174 g Subst.: 0,1709 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{12}O_2S_2$. Ber.: 19,75% S. Gef.: 19,99% S.

Die gleiche Substanz erhält man durch Methylierung des 3-Oxy-thionaphten-2-aldehyd-2′-thioindogens mit Jodmethyl und auch durch

Kondensation von 3-Oxy-thionaphten und 3-Methoxy-thionaphten-2-aldehyd.

1,5 g 3-Oxy-thionaphten-2-aldehyd-2-'-thioindogen werden mit berechneten Mengen Natriummethylat und Jodmethyl in alkoholischer Lösung im Bombenrohr 10 Stunden lang auf 100° erhitzt. Der hierbei ausgeschiedene Körper kristallisiert aus Eisessig in orangeroten Nadeln vom Schmelzpunkt 218—220° und ist mit der oben beschriebenen Substanz identisch.

Analog der Vorschrift von Friedländer[36]) für die Kondensation von 3-Oxy-thionaphten-2-aldehyd mit 3-Oxy-thionaphten wurden äquivalente Mengen 3-Oxy-thionaphten und 3-Methoxy-thionaphten-2-aldehyd in Alkohol gelöst. Nach Zusatz von einigen Tropfen konz. Salzsäure fiel beim Erwärmen ein orangerotes Produkt aus, das aus Eisessig in verwachsenen Nädelchen vom Schmelzpunkt 218—220° erhalten wurde und sich durch Mischprobe mit den beiden anderen Präparaten identisch erwies.

---

[36]) B. **44**, 3100 (1911).

Vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Anfang Mai 1924 bis Ende Dezember 1925 im Chemischen Institut der Universität Marburg.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Privatdozent Dr. F. Krollpfeiffer,

unter dessen Leitung ich die Arbeit anfertigte, möchte ich an dieser Stelle für seine wohlwollende Unterstützung und seine wertvollen Anregungen meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Auch fühle ich mich

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. von Auwers

gegenüber für seine freundliche Anteilnahme an der Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Am 27. Oktober 1902 wurde ich, Karl Schneider, als Sohn des evangelischen Lehrers Karl Schneider und seiner Ehefrau Maria geb. Schieferstein in Ehringshausen, Kreis Wetzlar, geboren. Von meinem 6. bis 10. Lebensjahre besuchte ich die Volksschule zu Bad Kreuznach und trat dann in das dortige humanistische Gymnasium ein. Infolge der Ernennung meines Vaters zum Mittelschullehrer in Herborn und später zum Rektor in Erbenheim war ich genötigt, vom 1. Oktober 1918 an das Gymnasium in Dillenburg und vom 1. Mai 1920 an das Gymnasium in Wiesbaden zu besuchen. Hier legte ich Ostern 1921 die Reifeprüfung ab. Im Sommersemester 1921 begann ich auf der Universität Marburg Chemie, Mathematik und Physik zu studieren. Am Ende meines 4. Semesters bestand ich das erste und am Ende des 6. Semesters das zweite chemische Verbandsexamen. In den folgenden vier Semestern fertigte ich die vorliegende Dissertation an.

Ich besuchte die Übungen und Vorlesungen der Herren Professoren und Dozenten: v. Auwers, Heimsoeth, Hensel, Jaensch, Krollpfeiffer, Neumann, Schaefer, Strecker, Thiel, Wolters.

Allen meinen verehrten Lehrern sei an dieser Stelle aufrichtigst gedankt.

Vom 1. August 1926 an war ich im Laboratorium der chemischen Fabrik Franz Fritzsche u. Co., Aktiengesellschaft, in Hamburg tätig. Da diese Firma am 31. Dezember 1926 ihren Betrieb einstellte, begab ich mich nach Marburg zurück und ließ mich dort bei der juristischen Fakultät immatrikulieren. Zugleich arbeitete ich im wissenschaftlichen Laboratorium der Behringwerke in Marburg vom 1. November 1926 an. Am 1. Februar ging ich von den Behringwerken zu der Vanillinfabrik G. m. b. H. in Hamburg über, wo ich zurzeit einen Betrieb leite.